N° d'ordre : 203

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel BARATCHART

INGÉNIEUR I.N.S.A.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
ASSISTANT A L'E.N.S.C.B.

Additions Radicalaires de dérivés siliciés de composés hydroxylés.
— Applications en synthèse —

Soutenue le 12 juillet 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen honoraire ..... *Président.*

R. LALANDE, Professeur, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie .....
J. MOULINES, Professeur .....
B. MAILLARD, Docteur ès Sciences ..... } *Examinateurs.*

— 1974 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0009

N° d'ordre : 203

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel BARATCHART

INGÉNIEUR I.N.S.A.
LICENCIÉ ÈS SCIENCES
ASSISTANT A L'E N.S.C.B.

Additions Radicalaires de dérivés siliciés de composés hydroxylés.
— Applications en synthèse —

Soutenue le 12 juillet 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS, Doyen honoraire ..... *Président.*

R. LALANDE, Professeur, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie .....
J. MOULINES, Professeur .....
B. MAILLARD, Docteur ès Sciences ..... } *Examinateurs.*

— 1974 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

à mes PARENTS

à ma FEMME

à ma FILLE et à mon FILS

à toute ma famille et en particulier

à mon GRAND-PERE et à mon PARRAIN

à tous mes AMIS

A Monsieur le Professeur Robert LALANDE

Directeur de

l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux

A Monsieur Jean MOULINES

Professeur à l'Université de Bordeaux I

Monsieur le Doyen BRUS m'a offert la possibilité, à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, d'accomplir ce travail dans les conditions les plus favorables. Je veux lui témoigner ma très respectueuse reconnaissance.

Monsieur LALANDE m'a accueilli au Laboratoire de Chimie Appliquée. Il n'a cessé depuis de me témoigner de nombreuses marques de bienveillance, aussi bien sur le plan de la recherche que sur celui de l'enseignement. Qu'il me soit permis de lui exprimer mon attachement et ma gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Doyen CALAS de bien vouloir s'intéresser à mon travail et de présider mon Jury de thèse. Je l'en remercie très respectueusement.

Monsieur MOULINES, qui a été à l'origine de ces travaux, m'a constamment guidé et encouragé. J'ai beaucoup appris à son contact et je lui en suis profondément reconnaissant.

Je dois aussi remercier Monsieur MAILLARD pour l'aide amicale et compétente dont il m'a fait profiter. Je suis heureux qu'il participe à ce Jury. Mon amitié lui est acquise.

Je ne veux pas oublier Monsieur VILLENAVE qui, en prenant à sa charge une part importante de mon travail d'enseignant, m'a permis de préparer ce mémoire dans les meilleures conditions, et Messieurs DUNOGUES, DUFFAUT et J.-P. PICARD du Laboratoire de Chimie Organique qui m'ont spontanément apporté leur aide.

J'ai toujours trouvé auprès de Mme DUPUY, Mlle Monique CAMPAGNOLLE et Mlle Evelyne BLANCHARD une aide efficace et souriante. Je les en remercie, ainsi que tous mes amis du Laboratoire de Chimie Appliquée et de l'E.N.S.C.B. pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

Les premiers travaux sur les réactions radicalaires avaient permis de mettre en évidence la formation des peroxydes et des radicaux libres.

La réactivité remarquable de ces espèces à électron non apparié envers les doubles liaisons a permis de préparer de nombreux produits. Les additions radicalaires ont été considérées comme une intéressante voie de synthèse.

Puis avec le développement des méthodes de séparation et d'analyse, on a pu établir les mécanismes réactionnels et à partir de là des corrélations entre la structure des produits et leur réactivité. Plus récemment, on a découvert que la réaction d'addition n'était pas univoque. Les premières synthèses radicalaires ne faisaient état que de la formation d'un seul radical en α des fonctions activantes. On a mis en évidence par la suite la possibilité d'attaque sur d'autres hydrogènes de la molécule et notamment en β des fonctions. De plus, l'addition de ces radicaux sur les doubles liaisons terminales peut avoir lieu selon les deux orientations Kharasch et Anti-Kharasch. Toutes ces réactions conduisent à des produits d'addition isomères du produit principal. Bien que ce dernier soit toujours majoritaire, les additions radicalaires peuvent parfois perdre leur intérêt préparatif.

Toutes les études effectuées sur les additions des composés comportant des fonctions hydroxyles ont montré que ces derniers, alcools ou acides, avaient une réactivité assez faible. Les auteurs ont alors essayé d'additionner les dérivés des acides, esters ou anhydrides qui

ont souvent donné de meilleurs résultats. Mais, dans le cas des esters, on constate une dualité de l'attaque sur les deux parties acyle et alcoxy.

Un artifice semblable peut être envisagé pour d'autres dérivés hydroxylés par la substitution des fonctions hydroxyles par des groupes $O\text{-}SiMe_3$. La très faible réactivité présumée des hydrogènes des méthyles portés par le silicium permet, dans ce cas, de ne pas introduire de site supplémentaire d'attaque.

Les additions radicalaires des diols ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants ; nous avons pensé préparer les alcanediols par addition des dérivés disiliciés des diols. Mais, auparavant il nous a paru intéressant de comparer les résultats des additions des alcoxysilanes à ceux des alcools. Nous pouvons ainsi étudier sur un modèle plus simple, les modifications apportées au rendement et à la sélectivité de la réaction par la présence des groupes $O\text{-}SiMe_3$.

Les bons résultats des additions des dérivés siliciés des diols nous ont incité à appliquer cette méthode de synthèse aux α-hydroxy-acides dont nous étudierons aussi les additions d'esters et d'esters cycliques à titre de comparaison.

L'exposé de notre travail sera divisé comme suit :

GENERALITES

SILYLATION DES FONCTIONS ORGANIQUES A HYDROGENE MOBILE

1ère Partie : ADDITIONS DES ALCOXYSILANES A L'OCTENE-1

Chapitre I : Addition des alcoxysilanes linéaires
Chapitre II : Addition de cycloalcoxysilanes
Conclusion de la 1ère partie

2ème Partie : ADDITIONS DES DERIVES SILICIES DES DIOLS

Addition radicalaire de dérivés siliciés de diols à l'octène-1
Conclusion de la 2ème partie

3ème Partie : SYNTHESE D'ACIDES α-HYDROXYLES PAR VOIE RADICALAIRE

Chapitre I : Addition des esters lactiques et glycoliques à l'octène-1

Chapitre II : Addition du lactide et du glycolide à l'octène-1

Chapitre III : Addition des dérivés disiliciés des acides lactiques et glycoliques à l'octène-1

Rappel des principales méthodes de préparation des acides α-hydroxylés

Chapitre IV : Synthèse d'acides-alcools par addition radicalaire des dérivés disiliciés des acides lactiques et glycoliques

Chapitre V : Addition à l'octène-1 des dérivés siliciés de polyacides hydroxylés

Discussion relative à la 3ème partie

CONCLUSION

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités - Additions radicalaires

Synthèse de matières premières

Synthèse de produits de référence

Produits nouveaux préparés par addition radicalaire

GENERALITES

Avant d'exposer nos travaux, nous rappellerons les caractères généraux des réactions d'additions radicalaires.

Il existe trois méthodes principales de créations de radicaux :

- action de rayonnement électromagnétique (rayons U.V., γ, etc...)
- réaction d'oxydo-réduction (hydroperoxydes - sels métalliques)
- décomposition thermique ou photo-initiée de composés organiques (peroxydes, peresters, peracides, composés azoïques...).

Par suite de leur facilité de mise en oeuvre, on utilise en général les peroxydes organiques pour amorcer les réactions d'addition bien que leurs produits de décomposition provoquent parfois des réactions secondaires.

KHARASCH (1)* et WATERS (2) ont, les premiers, proposé un mécanisme général pour l'addition radicalaire, amorcée par les peroxydes organiques, d'un composé AB sur une double liaison.

Phase d'amorçage

$$ROOR \longrightarrow 2\ RO^{\cdot} \qquad |1|$$

$$RO^{\cdot} + AB \longrightarrow ROB + A^{\cdot} \qquad |2|$$

Phase de propagation

$$A^{\cdot} + \rangle C = C \langle \longrightarrow \ {}^{\cdot}C\text{-}CA \qquad |3|$$

$${}^{\cdot}C - CA + AB \longrightarrow BC - CA + A^{\cdot} \qquad |4|$$

* Bibliographie p. 13.

Phase de terminaison

$$2\ A^{\cdot} \longrightarrow AA \qquad |5|$$

$$2\ \cdot\overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{CA}} \longrightarrow \overset{|}{\underset{|}{AC}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{CA}} \qquad |6|$$

$$\cdot\overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{CA}} + A^{\cdot} \longrightarrow \overset{|}{\underset{|}{AC}} - \overset{|}{\underset{|}{CA}} \qquad |7|$$

$$2\ \Sigma^{\cdot} \longrightarrow \Sigma(-H) + \Sigma(+H) \qquad |8|$$

Au cours de la phase de propagation, les réactions |3| et |4| peuvent être concurrencées par l'attaque allylique et la télomérisation.

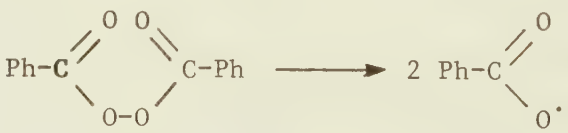
Nous étudierons successivement chacune de ces réactions pour déterminer les meilleures conditions d'obtention des adduits 1/1 dans nos additions radicalaires.

I - PHASE D'AMORCAGE

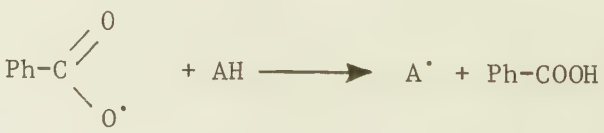
Les deux peroxydes organiques les plus couramment utilisés sont le peroxyde de benzoyle et le peroxyde de ditertiobutyle.

1) Peroxyde de benzoyle

Il se décompose thermiquement et l'homolyse de la liaison O-O donne deux radicaux benzoyloxy selon la réaction |1|:



Ces radicaux en présence de donneurs d'hydrogène donnent naissance selon |2| à l'acide benzoïque:



Cet acide risque de réagir sur les dérivés siliciés pour donner une réaction d'échange:

$$Ph\text{-}COOH + RO\text{-}SiMe_3 \longrightarrow Ph\text{-}COO\text{-}SiMe_3 + ROH$$

Cette réaction est toutefois minimisée par l'utilisation de faibles quantités de peroxyde.

D'autre part, en général, on peut éliminer l'acide benzoïque par lavage au bicarbonate. Mais ceci n'est pas possible dans le cas de dérivés siliciés très sensibles à l'hydrolyse (3).

Enfin, le peroxyde de benzoyle donne en général des rendements plus faibles que le peroxyde de ditertiobutyle et conduit à des produits secondaires tels que le phényloctane ou le benzoate d'octyle(4) (5).

Pour toutes ces raisons nous avons préféré ne pas utiliser le peroxyde de benzoyle.

2) Peroxyde de ditertiobutyle

La scission homolytique de la liaison peroxydique forme des radicaux tertiobutoxy selon un processus cinétique monomoléculaire (6):

$$(CH_3)_3\ C\text{-}O\text{-}O\text{-}C\ (CH_3)_3 \longrightarrow 2\ (CH_3)_3\ C\text{-}O^{\cdot}$$

En présence de donneurs d'hydrogène, ce radical conduit au tertiobutanol (réaction |2|):

$$(CH_3)_3\ C\text{-}O^{\cdot} + AH \longrightarrow A^{\cdot} + (CH_3)_3\ C\text{-}OH$$

Une scission en β peut également se produire dans le cas de substrats peu réactifs (7) pour donner de l'acétone et un radical méthyle:

$$CH_3\text{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}O^{\cdot} \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 + CH_3^{\cdot}$$

La durée de demi-vie du peroxyde de ditertiobutyle est de 3 heures à 140° et 0,5 heure à 160°. On maintiendra, selon la température d'utilisation, le chauffage pendant 6 heures ou 4 heures respectivement.

Le tertiobutanol produit par le peroxyde semble ne pas pouvoir provoquer de réaction d'échange avec les dérivés siliciés grâce à son caractère moins acide que le produit hydroxylé régénéré par la réaction. D'autre part, il ne comporte pas d'hydrogène assez réactif pour pouvoir donner de réactions radicalaires. Seule l'acétone formée par β scission semble pouvoir s'additionner et former des produits secondaires (8). De toutes façons, l'utilisation de très faibles quantités de peroxyde par rapport au substrat (2 % molaire), permet de limiter l'importance de ces réactions.

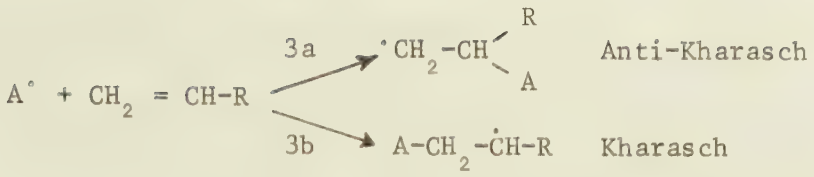
Le peroxyde de ditertiobutyle nous a donc semblé convenir pour amorcer nos réactions.

II - PHASE DE PROPAGATION

La réaction en chaîne est représentée par les réactions |3| et |4|. La réaction |3| sera d'autant plus facile que le radical formé $\dot{C}$-CA sera plus stable que le radical A$^{\cdot}$. Par contre, la réaction |4| serait plus facile si le radical A$^{\cdot}$ était plus stable que le radical $\dot{C}$-CA qui le produit.

Les réactions |3| et |4| ont un caractère antagoniste qui semble à première vue interdire toute possibilité d'addition. Mais des études théoriques ont montré qu'il n'en était rien (9) (10) ; STIRLING (11) a plus spécialement étudié l'aspect thermodynamique du processus de la réaction en chaîne ; il serait souhaitable que les deux réactions soient simultanément exothermiques et même que la variation d'enthalpie totale se trouve partagée de façon symétrique. Mais, en pratique, ces conditions peuvent n'être réunies qu'approximativement.

D'autre part, au niveau de la réaction |3|, le radical A$^{\cdot}$ peut se fixer sur l'un ou l'autre des carbones de la double liaison et former ainsi deux radicaux adduits:



La réaction |3b| est toujours prépondérante.

Mais NIKISHIN (12) a observé, dans de nombreuses additions radicalaires sur des alcènes terminaux la présence d'adduits correspondant à l'attaque Anti-Kharasch ce qui ne se produit pas dans le cas d'alcènes terminaux encombrés, comme l'isobutène. Il semble que la fixation préférentielle du radical A° sur la carbone le moins subsitué de la double liaison soit davantage dû à l'encombrement stérique qu'à la plus grande stabilité relative du radical ainsi formé. Ceci est confirmé par la très faible réactivité des alcènes à double liaison non terminale qui sont plus encombrés. Par contre, au niveau de la réaction de transfert |4| l'importance de l'effet stérique n'a pu être établi avec certitude.

III - REACTIONS CONCURRENTES DE LA PHASE DE PROPAGATION

Dans cette partie nous avons regroupé tout ce qui peut aller à l'encontre de la phase de propagation et limiter l'obtention de l'adduit 1/1 : les réactions de terminaison (couplage, dismutation), l'attaque allylique et la télomérisation

1) Réaction de couplage et de dismutation

La transformation de radicaux en produits moléculaires par les réactions |5|, |6|, |7| ou |8| semble être la phase normale de terminaison de la réaction.

Les couplages radicalaires semblent thermodynamiquement plus favorisés. En effet ils sont toujours exothermiques et ils ne nécessitent pratiquement aucune énergie d'activation ; les travaux de KHARASCH et ses collaborateurs (13) (14) (15) ont mis en évidence la formation de ces composés symétriques bifonctionnels, par décomposition de peroxyde dans divers solvants.

Pour éviter que les réactions de couplage et de dismutation ne prennent une importance trop grande par rapport à la réaction en chaîne, il est souhaitable d'opérer en milieu assez dilué. En effet, une trop forte concentration des radicaux libres favoriserait davantage les couplages ou les dismutations radicalaires que la réaction d'addition |3|. On considère en général comme convenable un rapport molaire peroxyde/substrat égal à 2 %.

2) Attaque allylique

Elle se manifeste par l'arrachement d'un hydrogène situé en α de la double liaison de l'oléfine. En effet cette position est particulièrement favorable car le radical ainsi créé est stabilisé par résonance:

$$-CH_2-CH=CH_2 + \Sigma^{\cdot} \longrightarrow \Sigma H + \begin{array}{c} -\dot{C}H-CH=CH_2 \\ \updownarrow \\ -CH=CH-\dot{C}H_2 \end{array}$$

Mais, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, ce radical, très stabilisé, a peu tendance à donner la réaction de transfert, ce qui arrête la chaîne.

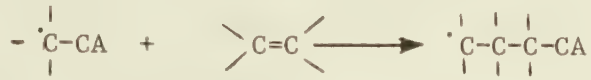
HUYSER (16) a étudié la fixation de CCl_4 sur diverses oléfines et, après avoir mis en évidence l'attaque allylique, en a évalué l'importance relative par rapport à la réaction d'addition, pour les alcènes les plus souvent utilisés.

Il a mesuré les constantes de vitesse d'attaque allylique K' et d'addition K. Pour l'octène ou le décène le rapport $\frac{K'}{K}$ est de l'ordre de 23.10^{-3}, tandis qu'il approche de l'unité pour les cyclènes et les alcènes non terminaux.

De toutes les études postérieures effectuées sur l'attaque allylique, il ressort que les alcènes terminaux n'ont qu'une très faible tendance à donner des produits provenant de l'attaque allylique.

3) Réaction de télomérisation

Elle consiste en la fixation du radical formé par la réaction |3| sur une seconde molécule d'alcène selon la réaction :



le radical formé pouvant encore s'additionner sur une molécule d'alcène ou donner la réaction de transfert |4|.

Elle apparaît donc comme une limitation à l'obtention de l'adduit 1/1

L'aptitude d'un système substrat/alcène à conduire aux adduits 1/1 peut être défini par le rapport des constantes de vitesse transfert/addition. Il ressort des études effectuées que ce rapport doit être voisin de l'unité pour pouvoir espérer de bons résultats en addition radicalaire.

Pour minimiser encore les réactions de télomérisation, il faut opérer en prenant un rapport substrat/alcène le plus grand possible. Tous les auteurs considèrent comme convenable le rapport molaire substrat/alcène égal à 10/1, dans le cas d'additions sur les alcènes terminaux.

De plus, pour maintenir ce rapport substrat/alcène le plus élevé possible, on opérera en introduisant le mélange alcène/peroxyde sur le substrat maintenu à la température de réaction (si sa température d'ébullition est supérieure à la température de décomposition du peroxyde).

En fait, l'arrêt de la phase d'addition 1/1 consiste en une compétition entre les divers couplages possibles, les dismutations, l'attaque allylique et la télomérisation. La prépondérance d'une réaction sur les autres est très difficile à prévoir.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.S. KHARASCH, H. ENGELMAN, et F.R. MAYO
J. Org. Chem., 2, 288, (1937).

(2) D.H. HEY, et W.A. WATERS
Chem. Rev., 21, 169, (1937).

(3) Y.K. YOR'EV, Z.V. BELYAKOVA, P.V. KOSTETSKII et A.I. PROKOF'EV
Zhur. Obsch. Khim., 29, 2594, (1959) et CA 54 : 10.913 (1960).

(4) E.C. KOOYMAN et E. FARENHORST
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 70, 867, (1951).

(5) M. JULIA, F. LE GOFFIC et L. KATZ
Bull. Soc. Chim., p. 1122, (1964).

(6) J.H. RALEY, F.F. RUST et W.E. VAUGHAN
J. Amer. Chem. Soc., 70, 1336, (1948).

(7) P.D. BARTLETT et S.G. COHEN
J. Amer. Chem. Soc., 65, 543, (1943).

(8) J.C. ALLEN, J.I.G. CADOGAN, et D.H. HEY
J. Chem. Soc., p. 1918, (1965).

(9) J.I.G. CADOGAN et I.H. SADLER
J. Chem. Soc. p. 1191, (1966).

(10) M. CAPKA et V. CHVALOVSKY
Coll. Czech. Chem. Comm., 33, 2886, (1968).

(11) C.J. STIRLING
Radicals in Organic Chemistry, Oldbourn Press, London p. 70.

(12) G.I. NIKISHIN, M.G. VINOGRADOV et R.V. KERESELIDZE
Zh. Org. Khim., 2, 1918, (1966).

(13) M.S. KHARASCH, E.V. JENSEN et W.H. URRY
J. Org. Chem., 10, 386, (1945).

(14) M.S. KHARASCH, H.C. McBAY et W.H. URRY
J. Amer. Chem. Soc., 70, 1269, (1948).

(15) M.S. KHARASCH, et G. BUCHI
J. Amer. Chem. Soc., 73, 632, (1951).

(16) E.S. HUYSER
J. Org. Chem., 26, 3261, (1961).

SILYLATION DES FONCTIONS ORGANIQUES A HYDROGENE MOBILE

La silylation des composés organiques comportant des fonctions à hydrogène mobile est parfois très utile en chimie organique.

Du point de vue analytique tout d'abord, le remplacement de la liaison OH d'un alcool et surtout des acides par une liaison-O-Si≡ a permis des études chromatographiques de certains dérivés très peu volatils. En effet, le blocage des hydroxyles facilite la séparation des produits soit par augmentation sensible de la masse moléculaire soit par suppression des liaisons hydrogènes.

De plus, les groupements-O-Si≡ interviennent comme protecteurs des fonctions en permettant de faire sur le composé silicié des réactions qui auraient pu modifier ou détruire les fonctions hydroxyles ainsi protégées.

Il faut cependant souligner que la liaison-O-Si≡ est assez sensible à l'hydrolyse, mais ceci permet de régénérer très facilement les fonctions hydroxyles originales.

On peut envisager plusieurs modes de préparation des dérivés siliciés d'acides ou d'alcools.

I - METHODES DE SILYLATION DES ALCOOLS OU DES ACIDES

1) Action du triméthylchlorosilane sur les alcools ou les acides

La plupart des méthodes de préparation des alcoxy ou acyloxy-triméthylsilane font appel à l'action des alcools ou des acides sur le triméthylchlorosilane suivant les réactions :

$$|1| \quad R\text{-}OH + (CH_3)_3Si\text{-}Cl \rightleftharpoons (CH_3)_3Si\text{-}OR + HCl$$

$$|2| \quad R'\text{-}COOH + (CH_3)_3Si\text{-}Cl \rightleftharpoons R'\text{-}COO\text{-}Si(CH_3)_3 + HCl$$

Cet équilibre peut être déplacé dans le sens de la formation d'alcoxy et d'acyloxytriméthylsilane en éliminant l'acide chlorhydrique formé (1)* soit par utilisation d'un solvant bien choisi pour en diminuer la solubilité (2), soit par addition d'une base organique (3) (4), en général des amines tertiaires qui donnent des chlorhydrates insolubles dans le milieu réactionnel:

$$|3| \quad (CH_3)_3Si\text{-}Cl + ROH + \Sigma_3N \longrightarrow RO\text{-}Si(CH_3)_3 + \Sigma_3N, HCl$$

L'addition d'amines tertiaires, si elle permet de déplacer complétement l'équilibre dans le sens de la formation du composé désiré a l'inconvénient de produire des chlorhydrates dont on retrouve toujours des traces dans les produits siliciés et ce, malgré plusieurs distillations.

Les substrats préparés par cette méthode ne manifestent aucune réactivité vis à vis des alcènes en présence de peroxyde ; dès l'introduction du peroxyde, on constate un noircissement du milieu. Nous avons pensé que les traces d'amines, dont ont sait qu'elles ont une très mauvaise réactivité vis à vis des alcènes, bloquent le processus de la réaction en chaîne.

De nombreux échecs de cette sorte nous ont amené à écarter les méthodes de silylation où intervenaient des amines pour la synthèse des addendums.

2) Action du triméthylchlorosilane sur les alcools ou les sels alcalins

Pour éviter d'avoir à introduire des amines, on peut envisager d'utiliser les dérivés sodés des alcools ou des acides à silyler (2):

---

*Bibliographie p. 21.

|4| $(CH_3)_3Si\text{-}Cl + RONa \longrightarrow (CH_3)_3SiOR + NaCl$

|5| $(CH_3)_3Si\text{-}Cl + R\text{-}COONa \longrightarrow R\text{-}COO\text{-}Si(CH_3)_3 + NaCl$

Le chlorure de sodium formé à l'avantage d'être totalement insoluble dans le milieu ; il peut s'éliminer très facilement.

Mais cette méthode n'est valable que si l'on peut obtenir les dérivés sodés exempts de produits hydroxylés de départ ; en fait, il est très difficile d'obtenir des alcoolates alcalins exempts d'alcool.

Pour les acides, on peut obtenir des sels alcalins purs, et préparer des esters de triméthylsilyle avec des rendements convenables. Mais les conditions opératoires (neutralisation de l'acide dans l'alcool, et élimination complète de l'alcool et séchage du sel) ne conviennent pas toujours pour préparer de grandes quantités. Comme il existe des méthodes plus simples, nous limiterons ce procédé à quelques cas particuliers.

3) Silylation à l'hexaméthyldisilazane

Plus récemment, l'hexaméthyldisilazane a été utilisé avec succès comme agent de silylation (5). L'hexaméthyldisilazane (H.M.D.S.) se prépare très facilement par action de l'ammoniac gazeux sur le triméthylchlorosilane (6).

L'H.M.D.S. réagit sur les composés à hydrogène acide en libérant de l'ammoniac qu'on peut éliminer très facilement du milieu par élévation de la température:

|6| $(CH_3)_3Si\text{-}NH\text{-}Si(CH_3)_3 + 2\ ROH \longrightarrow 2\ RO\text{-}Si(CH_3)_3 + NH_3$

|7| $(CH_3)_3Si\text{-}NH\text{-}Si(CH_3)_3 + 2\ RCOOH \longrightarrow RCOO\text{-}Si(CH_3)_3 + NH_3$

Cette réaction doit être catalysée par la présence d'acide; la plupart du temps il suffit d'introduire quelques gouttes de Me_3SiCl qui réagit en libérant HCl. La faible quantité de chlorhydrate d'ammonium qui en résulte est très facilement éliminée par entraînement par l'ammoniac dégagé.

LANGER, CONNEL et WENDER (2) ont montré la remarquable réactivité de l'H.M.D.S. sur les alcools et les diols et sa grande facilité d'utilisation.

La silylation par l'H.M.D.S. a l'avantage supplémentaire de ne laisser dans les alcoxysilanes ou les esters de triméthylsilyle aucune impureté pouvant ensuite inhiber les réactions radicalaires.

4) Autres méthodes de silylation

Avec les progrès des méthodes de synthèse des dérivés du silicium,sont apparus très récemment des agents de silylation particulièrement efficaces.

Ainsi, le N triméthylsilylacétamide (7) puis le bis (triméthylsilyl) acétamide (8) ont permis la silylation d'alcools et d'amines à très faible réactivité.

Les dérivés très peu réactifs peuvent aussi être silylés par le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphorotriamide (H.M.P.T.) (9) ou les N trialkylsilyldiphénylcétènimines (10).

Il existe plusieurs autres agents de silylation très efficaces ; mais ces produits quoique très réactifs sont inutilisables pour préparer de grandes quantités de produits siliciés. Les méthodes décrites dans ce paragraphe n'ont été utilisées que dans quelques cas particuliers où les autres méthodes s'étaient montrées inefficaces.

II - PROPRIETES DES ALCOXY ET ACYLOXYTRIMETHYLSILANES - HYDROLYSE

Les alcoxytriméthylsilanes, ont des propriétés voisines des éthers dont ils sont les homologues en série carbonés. Il en est de même des esters de triméthylsilyle qui correspondent aux esters de tertiobutyle.

L'hydrolyse des acyloxytriméthylsilane est très facile ; elle se fait rapidement à chaud, même sans catalyse acide (11) (12). Il en est de même pour les alcoxysilanes.

On obtient avec les alcools ou les acides 1'hexaméthyldisiloxane, qu'il est facile d'éliminer. On peut dans certaines conditions bien précises s'arrêter aux silanols.

Pour notre part, nous ferons toujours une hydrolyse à l'eau légèrement chlorhydrique pour avoir une réaction la plus totale possible et obtenir de l'hexaméthyldisiloxane facilement distillable:

$$2\ ROSiMe_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} 2\ ROH + Me_3SiOSiMe_3$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. FREISER, M.V. EAGIE et J. SPEIER
J. Amer. Chem. Soc., 71, 2824, (1953).

(2) S.H. LANGER, S. CONNEL et I. WENDER
J. Org. Chem., 23, 50, (1958).

(3) R.O. SAUER
J. Amer. Chem. Soc., 66, 1707, (1944).

(4) S.W. KANTOR
J. Amer. Chem. Soc., 75, 2712, (1953).

(5) J.L. SPEIER
J. Amer. Chem. Soc., 74, 1003, (1952).

(6) R.O. SAUER et R.H. HASEK
J. Amer. Chem. Soc., 68, 241, (1946).

(7) L. BIRKOFER, A. RITTER et F. BENTZ
Chem. Ber., 97, 2196, (1964).

(8) J.F. KLEBE, H. FINKBEINER et D.M. WHITE
J. Amer. Chem. Soc., 88, 3390, (1966).

(9) R. CALAS, J. DUNOGUES, C. BIRAN et N. DUFFAUT
J. Organometall. Chem., 20, 22, (1969).

(10) J.P. LLONCH et E. FRAINNET
C.R. Acad. Sci., 276, 1803, (1973).

(11) K.A. ANDRIANOV, A.A. ZHDANOV et E.F. MORGUNOVA
Zh. Obsch. Khim., 27, 156, (1957) et CA 51 : 12845 (1957).

(12) K.A. ANDRIANOV et A.A. ZHDANOV
Iz. Akad. Nauk. SSSR., 1954, 1033.

1ère PARTIE

ADDITIONS DES ALCOXYSILANES A L'OCTENE-1

Avant d'exposer nos travaux nous ferons un bref rappel des résultats obtenus dans les additions des alcools et des éthers.

En effet les alcoxysilanes, donnent, par addition radicalaire puis hydrolyse, les mêmes adduits que les alcools dont ils dérivent. En remplaçant les fonctions hydroxyle par des groupes $-O-SiMe_3$ nous supprimons les liaisons hydrogène que certains auteurs considèrent comme responsables de la faible réactivité des alcools. Mais d'un point de vue structural les alcoxysilanes sont des éthers dont le comportement doit être plus proche de celui des éthers mixtes de tertiobutyle que de celui des alcools. Cependant le remplacement de l'atome de carbone par un atome de silicium risque de modifier la répartition électronique au niveau du site réactif et donc la stabilité du radical. Nous étudierons également les produits secondaires donnés par les alcoxysilanes et les comparerons à ceux donnés par les alcools déjà étudiés.

I - ADDITION DES ALCOOLS

Les premières études sur l'addition radicalaire des alcools aux alcènes ont été effectuées par URRY et collaborateurs (1)*. Les alcools réagissent par formation d'un radical sur le carbone porteur de la fonction hydroxyle :

$$\diagdown\!\diagup CH\text{-}OH \xrightarrow{R^{\cdot}} -\dot{C}\text{-}OH$$

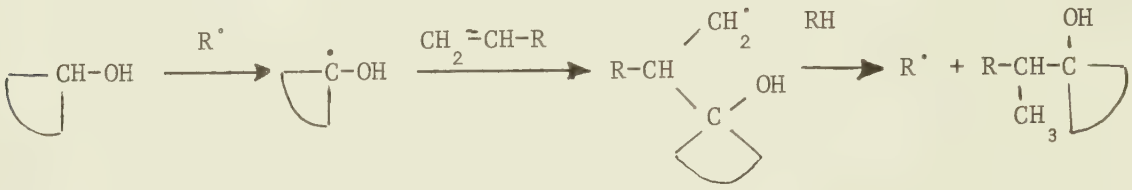
Les rendements observés pour ces additions sont assez faibles. Les auteurs signalent uniquement l'addition Kharasch en α de l'hydroxyle.

NIKISHIN et VOROB'EV (2) ont obversé des résultats similaires lors d'addition d'alcools à longue chaîne (hexanol, à décanol).

---

* Bibliographie p.97

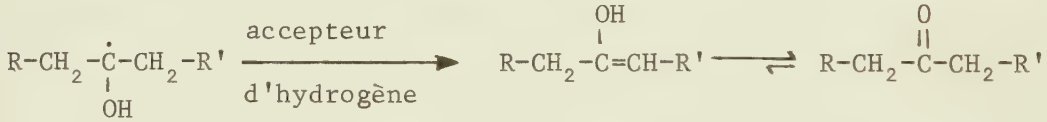
Dans des travaux ultérieurs sur le cyclohexanol (3) ces mêmes auteurs ont remarqué la formation d'adduits correspondant à l'orientation Anti-Kharasch dans les additions sur l'octène-1:



Ils ont également mis en évidence dans la fraction d'addition la présence de cétones dont ils n'expliquent pas la formation.

Dans une étude plus récente effectuée au laboratoire (4), la formation de dérivés cétoniques a été confirmée dans l'addition de certains alcools au β-pinène. Les auteurs expliquent la présence de cétones d'addition par une réaction secondaire du radical formé sur le carbone porteur de l'hydroxyle :

"la présence dans le milieu d'accepteurs d'hydrogène (radicaux libres tels que les radicaux t-butoxy) permet d'envisager la capture d'un atome d'hydrogène du méthylène en β de l'hydroxyle":



La cétone ainsi formée s'additionne ensuite sur le β-pinène. Les additions de plusieurs produits substitués en β ont montré que la formation de dérivés carbonylés de ce type était liée à la mobilité des hydrogènes en β de la fonction alcool. La présence de cétones dans les produits d'addition a été observée dans divers produits dont le cyclohexanol mais pas dans le cas du cyclopentanol. Les auteurs pensent que la géométrie du cycle à cinq chaînons ne se prête pas à la formation de l'énol intermédiaire.

En résumé, les alcools s'additionnent donc sur les alcènes avec des rendements assez moyens (de 10 à 35 %). On observe parfois des adduits correspondant à l'orientation Anti-Kharasch ; en outre, dans le cas d'alcools secondaires on note la formation de cétones.

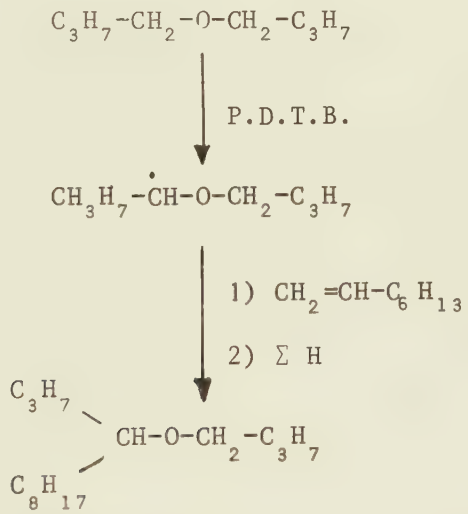
II - ADDITION DES ETHERS

Comme nous l'avons précédemment indiqué les additions radicalaires des alcoxysilanes $R-O-SiMe_3$ semblent beaucoup plus comparables à celles des éthers $R-O-CMe_3$ qu'à celles des alcools.

La littérature ne signale pas d'addition radicalaire d'éthers mixtes de tertiobutyle.

En fait très peu d'additions radicalaires d'éthers ont été réalisées et presque toujours dans des conditions très particulières (5).

Néanmoins l'éther de n-butyle réagit sur l'octène en présence de peroxyde de ditertiobutyle (6). Il s'additionne par formation d'un radical en α de l'oxygène :



Toutefois l'auteur ne mentionne pas le rendement de la réaction.

CHAPITRE I

ADDITIONS DES ALCOXYSILANES LINEAIRES

Nous avons étudié les additions sur l'octène-1 des alcoxysilanes dérivés du méthanol, de l'éthanol, de l'isopropanol et de l'isobutanol. Dans la fraction d'addition le produit majoritaire est l'adduit Kharasch correspondant aux alcools observés par URRY (1) et NIKISHIN (2) pour l'addition des alcools homologues. Nous avons également recherché systématiquement les produits d'addition correspondant à l'orientation Anti-Kharasch en α de la fonction activante et tous ceux pouvant résulter de l'attaque d'hydrogènes dans d'autres positions de la molécule.

I - RENDEMENT GLOBAL DE L'ADDITION

Nous avons opéré en prenant les rapports molaires suivants :

- substrat : 10
- alcène : 1
- peroxyde : 0,2

Les rendements globaux obtenus lors des additions sont rassemblés au tableau I. Ils sont calculés par rapport à l'alcène mis en jeu dans la réaction.

Tableau I

Substrat	$CH_3-O-SiMe_3$	$CH_3-CH_2-O-SiMe_3$	$(CH_3)_2CH-O-SiMe_3$	$(CH_3)_2CH-CH_2-O-SiMe_3$
Rdt	14 %	17 %	21 %	20 %

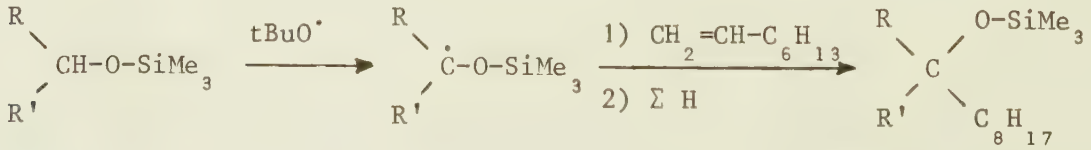
Dans le cas des trois premiers alcoxysilanes de la série l'évolution des rendements semble normale : elle suit en général l'ordre de réactivité des hydrogènes primaire < secondaire < tertiaire, pour l'attaque en α.

II - ETUDE DES PRODUITS D'ADDITION

La fraction d'addition a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse et les alcoxysilanes identifiés aux produits de référence par comparaison de leur temps de rétention. Cette identification a été répétée sur les produits d'hydrolyse de la fraction d'addition afin de confirmer les résultats obtenus.

1) Produit majoritaire

Pour chaque alcoxysilane étudié il correspond à l'attaque sur le carbone porteur de la fonction $-O-SiMe_3$:



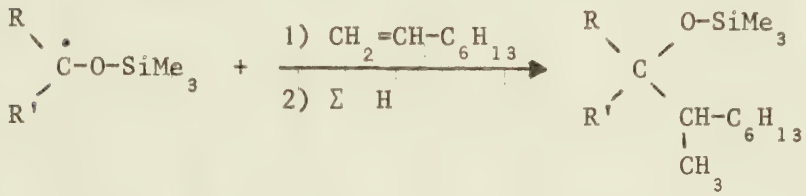
1

comme c'est le cas pour les alcools (1) (2).

2) Autres adduits

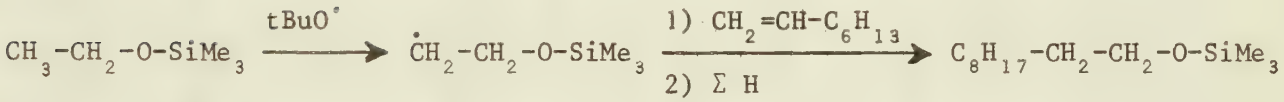
Les autres produits de la réaction peuvent correspondre :

a) à une addition Anti-Kharasch du radical 1 :

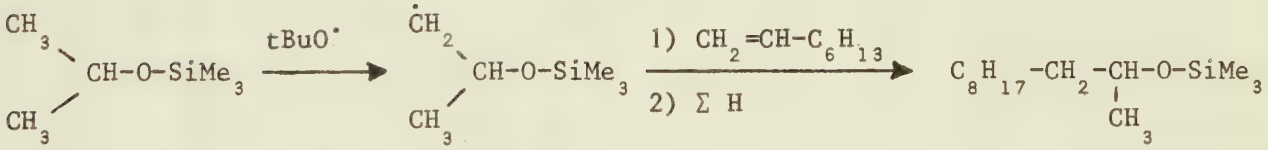


b) à des additions d'autres radicaux formés par arrachement :

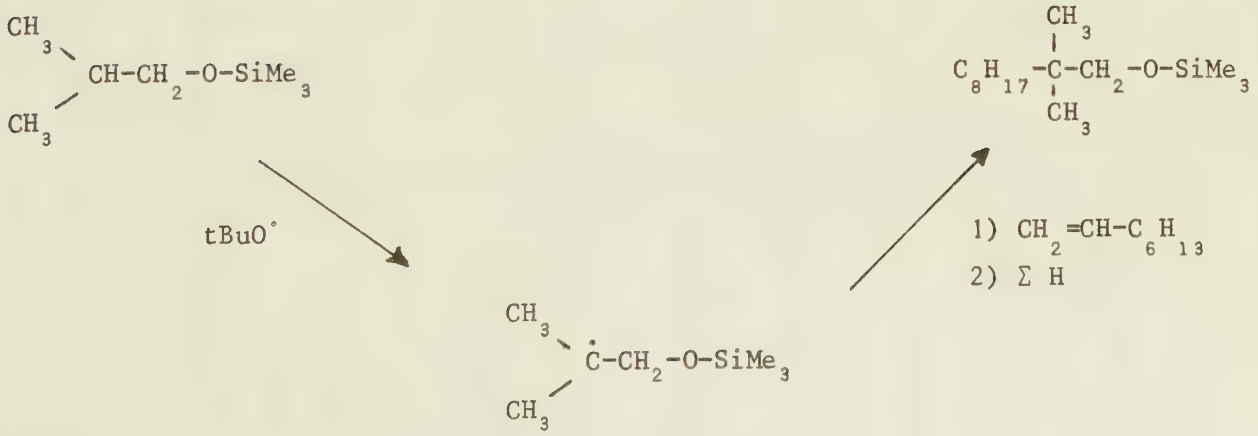
- d'un hydrogène en β de la fonction activante :



2a



2b



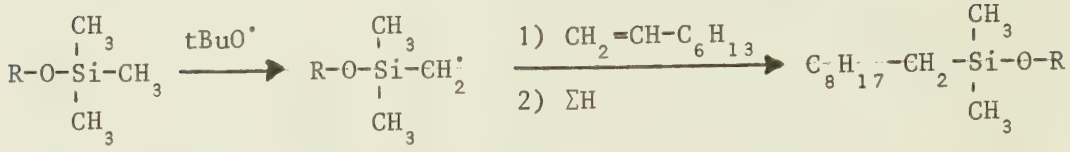
2c

Tableau II

Alcoxysilane	Produits d'addition siliciés			
	Kharasch	Anti-Kharasch	Attaque en β	Attaque $CH_3-\overset{|}{Si}-$
$CH_3-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-CH_2-O-SiMe_3$ 80 %	$C_6H_{13}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-O-SiMe_3$ 8 %		$C_9H_{19}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-CH_3$ 12 %
$CH_3-CH_2-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-\underset{CH_3}{CH}-O-SiMe_3$ 98 %	$C_6H_{13}-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-O-SiMe_3$ indosable	$C_8H_{17}-CH_2-CH_2-O-SiMe_3$ indosable	$C_9H_{19}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-CH_2-CH_3$ indosable
$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O-SiMe_3$ 98 %	$C_6H_{13}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{CH}}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O-SiMe_3$ indosable	$C_8H_{17}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-O-SiMe_3$ indosable	$C_9H_{19}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}$ indosable
$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-O-SiMe_3$ 60 %	$C_6H_{13}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}}-\underset{CH_3}{CH}-O-SiMe_3$ indosable	$C_8H_{17}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-O-SiMe_3$ 40 %	$C_9H_{19}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}$ indosable

Alcoxysilane	Produits d'hydrolyse de la fraction d'addition		
	Kharasch	Anti-Kharasch	Attaque en β
$CH_3-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-CH_2-OH$ 90 %	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH_2-OH$ 10 %	
$CH_3-CH_2-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-CH(CH_3)-OH$ 98 %	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH(CH_3)-OH$ indosable	$C_8H_{17}-CH_2-CH_2-OH$ indosable
$CH(CH_3)_2-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-C(CH_3)_2-OH$ 98 %	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-OH$ indosable	$C_8H_{17}-CH_2-CH(CH_3)-OH$ indosable
$CH(CH_3)_2-CH_2-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-CH(CH(CH_3)_2)-OH$ 60 %	$C_6H_{13}-CH(CH(CH_3)_2)-CH(CH_3)-OH$ indosable	$C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH_2-OH$ 40 %

- d'un hydrogène du groupe triméthylsilyle :



3

a) R = $-CH_3$

b) R = $-CH_2-CH_3$

c) R = $-CH(CH_3)_2$

d) R = $-CH_2-CH(CH_3)_2$

L'étude des diverses fractions d'addition nous a donné les résultats rassemblés au tableau II (voir p. 30-31).

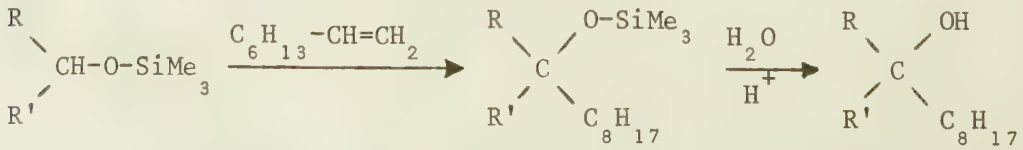
III - DISCUSSION

1) Rendement en produits d'addition

Nos résultats sont difficilement comparables à ceux de URRY (1) ou de NIKISHIN (2) car ces derniers calculent leurs rendements par rapport à l'alcène consommé et non pas mis en réaction. Néanmoins nous obtenons des rendements légèrement supérieurs à ceux de PASKOFF (4) pour l'addition des alcools homologues au β-pinène.

2) Sélectivité de la réaction d'addition

Nous avons effectué l'addition radicalaire d'alcoxysilanes dans un but synthétique :



Nous discuterons donc le degré de pureté du produit d'addition Kharasch sur le carbone porteur de la fonction par rapport à tous les autres produits susceptibles d'être formés : addition Anti-Kharasch, attaque en β, attaque sur le méthyle de silicium.

a) Orientation Anti-Kharasch

Sauf dans le cas particulier du méthoxytriméthylsilane, on n'observe l'orientation Anti-Kharasch qu'à l'état de traces. Dans l'éthoxy, l'isopropoxy et l'isobutoxytriméthylsilane, l'accroissement de l'encombrement stérique résultant de la substitution de l'hydrogène par le groupe $SiMe_3$ peut être responsable de l'absence de produits correspondant à l'orientation Anti-Kharasch.

L'addition Anti-Kharasch sur les alcools n'est mentionnée ni par URRY (1) ni par NIKISHIN (2). Pourtant, NIKISHIN a montré ultérieurement que l'orientation Anti-Kharasch était un phénomène général lors d'additions sur l'octène-1*. On peut dès lors se demander si la formation des adduits Anti-Kharasch a été envisagée dans le cas des additions des alcools.

Dans le cas particulier de l'addition du méthoxytriméthylsilane on constate une proportion de dérivés Anti-Kharasch de 8 %. La proportion habituelle de ces produits étant en général de l'ordre de 10 % pour les dérivés peu encombrés, on voit que la sélectivité n'est guère améliorée de ce point de vue. L'accroissement de l'encombrement stérique du substrat n'est pas suffisant pour diminuer sensiblement l'addition Anti-Kharasch.

b) Attaque en β

Dans les additions de l'éthoxy et de l'isopropoxytriméthylsilane on ne rencontre que des traces de produits provenant de l'attaque en β de la fonction. Ce résultat était attendu car les hydrogènes des groupes méthyle en β ont généralement une très faible réactivité ; il concorde avec les études faites sur l'addition de l'éthanol et de l'isopropanol au β-pinène (4).

---

* voir généralités.

Nous avons voulu additionner l'isobutoxytriméthylsilane pour comparer nos résultats avec ceux de PASKOFF qui trouve 40 % d'attaque en β dans l'addition de l'isobutanol. Nous trouvons les mêmes proportions d'attaque en β pour l'isobutoxytriméthylsilane. L'hydrogène tertiaire en β reste particulièrement réactif et vient concurrencer l'attaque en α. Le rapport des réactivités par hydrogène $\frac{\beta}{\alpha}$ est égal à $\frac{4}{3}$.

c) Attaque sur les hydrogènes portés par les méthyles du silicium

En général, on ne trouve que des traces des produits provenant de l'attaque sur le méthyle du silicium. Bien que statistiquement favorisés par leur nombre ces hydrogènes ont une réactivité à peu près nulle et le radical 3 ne se forme pas en quantité notable.

Seul le méthoxytriméthylsilane se distingue par une réactivité relative non négligeable (12 %) de ses hydrogènes du groupe triméthylsilyle:

La formation du radical sur les carbones portés par le silicium est largement favorisée par la faible réactivité du groupe méthoxy en addition radicalaire. Les hydrogènes du groupe triméthylsilyle déjà favorisés statistiquement entrent ainsi en compétition avec le groupe méthoxy.

On peut ainsi évaluer la réactivité relative d'un hydrogène du groupe triméthylsilyle à 1/30e environ de celle d'un hydrogène du groupe méthoxy, ce qui confirme sa très faible réactivité.

d) On n'observe pas la formation de cétones en quantité décelable, comme PASKOFF (4) l'avait signalé dans le cas d'additions radicalaires d'alcools secondaires.

CHAPITRE II

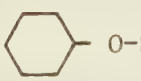
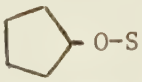
ADDITIONS DE CYCLOALCOXYSILANES

Nous avons étudié les additions des cyclohexyloxy-et cyclopentyloxy-triméthylsilanes.

Nous avons toujours obtenu en majorité le produit d'addition correspondant à ceux obtenus par NIKISHIN (3) et PASKOFF (4). Nous avons aussi étudié les possibilités de réactions secondaires signalées par ces mêmes auteurs.

I - RENDEMENT GLOBAL DE L'ADDITION

Les rendements, toujours calculés par rapport à l'alcène mis en jeu, sont les suivants :

Substrat		
Rdt	25 %	21 %

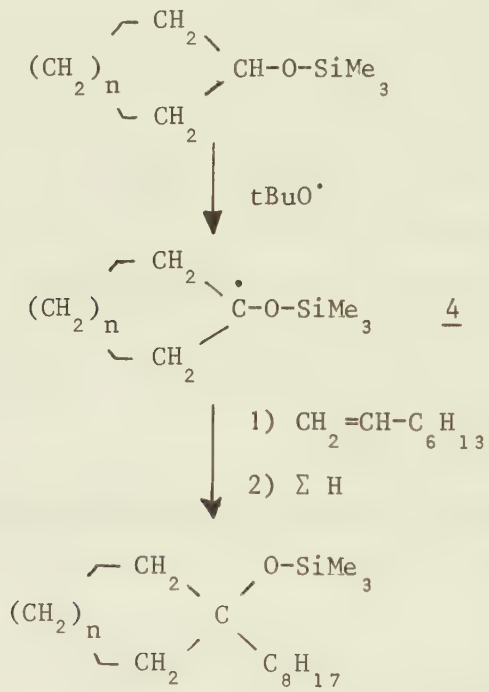
Ces résultats sont difficiles à interpréter sans connaître les participations relatives des hydrogènes en α et en β à la réaction d'addition.

II - ETUDE DES PRODUITS D'ADDITION

Les dosages n'ont pu être effectués sur la fraction d'addition car il ne nous a pas été possible de préparer les dérivés siliciés des alcools tertiaires de référence avec un degré de pureté suffisant. Nous avons donc hydrolysé l'adduit brut puis identifié et dosé les alcools obtenus en C.P.V., par comparaison avec les alcools de référence.

1) Produit majoritaire

Pour chaque substrat, on observe un adduit majoritaire correspondant à l'attaque Kharasch sur le carbone en α de la fonction, comme dans le cas des alcools correspondants (3) (4) :



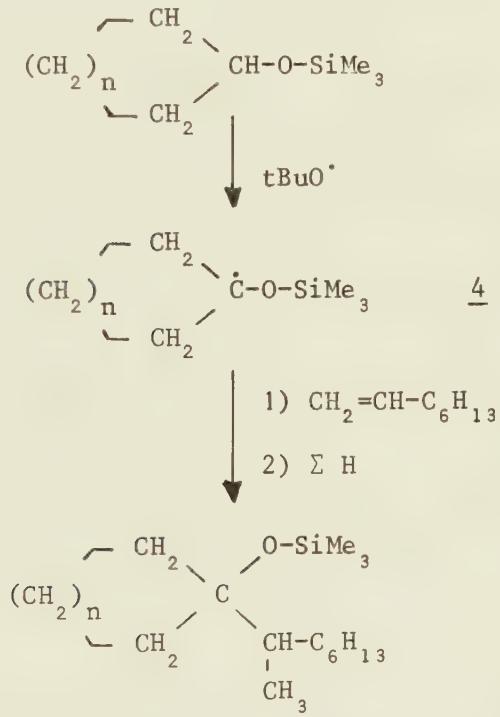
cyclohexyloxytriméthylsilane n = 3

cyclopentyloxytriméthylsilane n = 2

2) Autres adduits

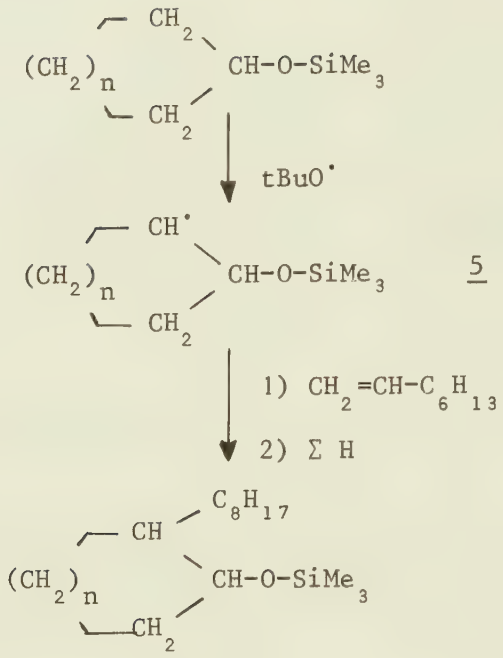
Ils peuvent être produits par :

a) Addition Anti-Kharasch du radical 4



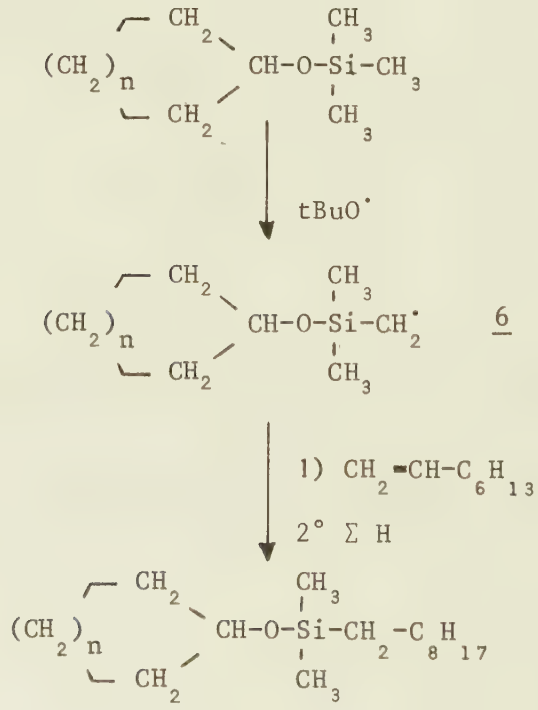
b) Additions d'autres radicaux formés par arrachement

- d'un hydrogène en β de la fonction activante :



avec n = 2 et n = 3

- d'un hydrogène du groupe triméthylsilyle

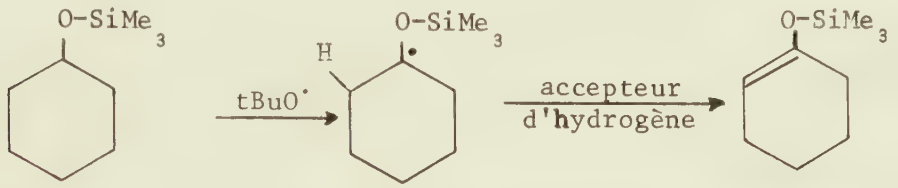


n = 2 ; n = 3

c) Formation d'éthers d'énols selon le mécanisme de PASKOFF (4)

La formation de cétones selon le mécanisme indiqué par PASKOFF (4) ne peut être envisagée dans le cas du dérivé silicié.

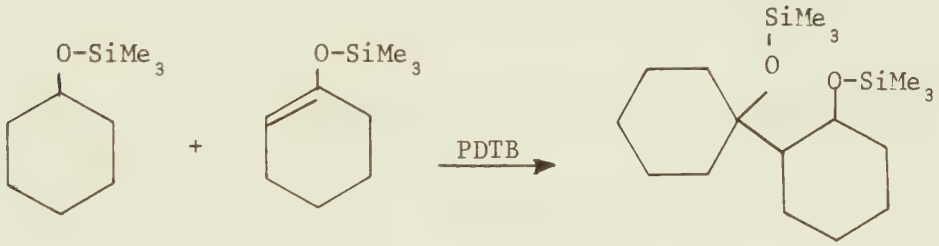
D'après le mécanisme indiqué il pourrait tout de même se former l'éther silicié d'énol.



Nous avons vérifié dans le substrat récupéré après réaction qu'on ne trouvait aucune trace de ce produit.

Il pourrait néanmoins avoir totalement réagi soit :

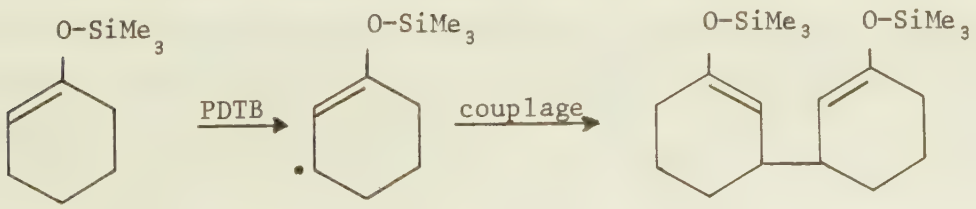
- par addition du substrat sur l'éther d'énol



Une réaction d'addition analogue a été récemment étudiée au laboratoire (7) sur les acétates d'énols de la cyclohexanone.

Mais la présence de ce produit d'addition ne prouve rien puisqu'il correspond au produit donné par une réaction normale de couplage des radicaux 4 et 5.

- par couplage allylique :



De tels composés n'ont pu être mis en évidence, même lors d'une réaction de décomposition du peroxyde dans le substrat sans alcène.

On peut donc penser qu'aucun produit secondaire, cétone ou éther d'énol silicié, ne se forme selon la schéma indiqué par PASKOFF (4) pour les alcools.

L'étude des fractions d'addition a donné les résultats exposés au tableau IV (voir p. 42-43).

III - DISCUSSION

1) Rendement

Les rendements obtenus pour les additions des cyclohexyloxy- et cyclopentyloxytriméthylsilanes sont légèrement supérieurs à ceux obtenus dans les additions des alcools au β-pinène. Ils ne sont pas comparables à ceux obtenus par NIKISHIN (3) pour l'addition du cyclohexanol à l'octène-1 car ce dernier calcule le rendement par rapport à l'octène consommé.

La substitution de l'hydrogène par un groupe $SiMe_3$ n'améliore le rendement de la réaction que dans de faibles proportions.

2) Sélectivité à la réaction d'addition

a) Orientation Anti-Kharasch

Dans le cas du cyclohexanol NIKISHIN (3) avait observé une proportion de 3 % de dérivé Anti-Kharasch lors de l'addition à l'octène-1. On ne trouve pas ces produits Anti-Kharasch dans le cas des dérivés siliciés du cyclohexanol et du cyclopentanol ; l'accroissement de l'encombrement stérique du substrat semble pouvoir rendre compte de ce résultat.

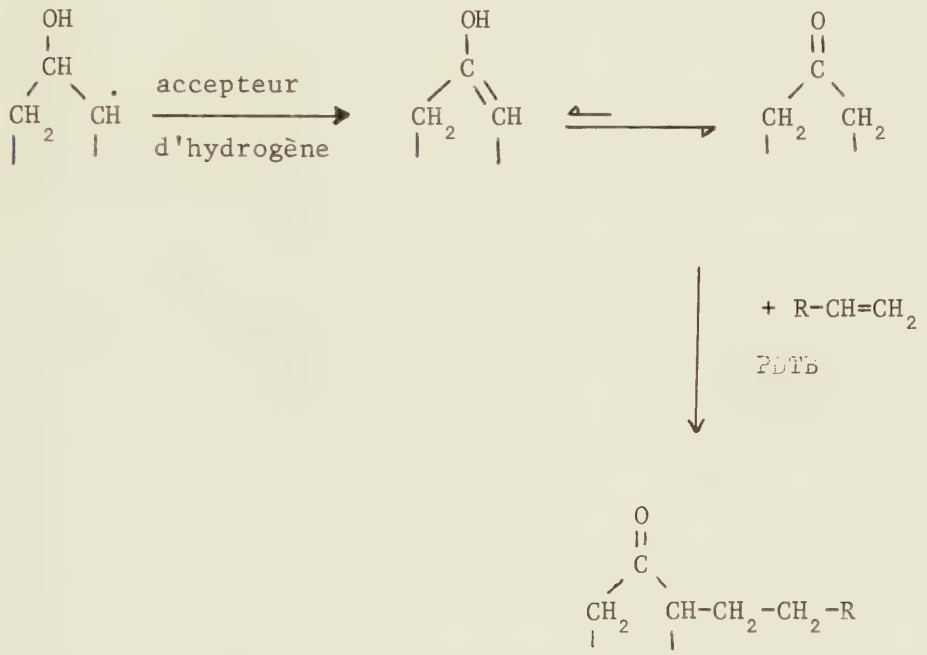
b) Attaque en β

L'attaque en β de l'hydroxyle n'était pratiquement pas observée dans les additions des cyclanols aux alcènes (3) (4). Pour les dérivés siliciés correspondants on trouve une assez forte proportion d'attaque en β. On peut penser que l'accès à l'hydrogène en α de la fonction est fortement gêné par l'encombrement du groupement $O\text{-}SiMe_3$. Le radical 4 se forme

plus difficilement que dans le cas des alcools ce qui favorise indirectement la formation du radical 5 et donne une certaine proportion d'adduit en β. Les réactivités relatives par hydrogène en β et en α sont de l'ordre de $\frac{1}{10}$.

Dans le cas des alcools on n'observe pas de produits correspondant à l'attaque en β. Deux explications peuvent être envisagées :

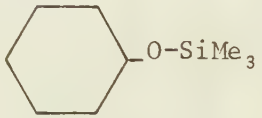
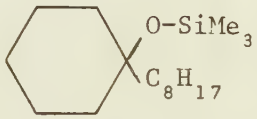
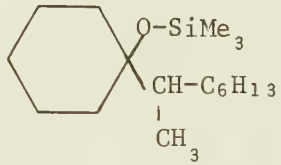
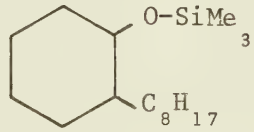
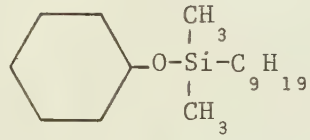
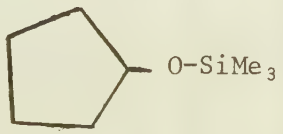
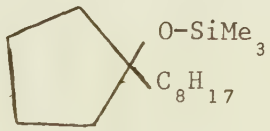
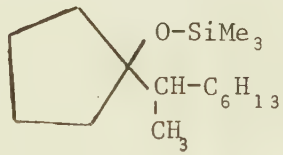
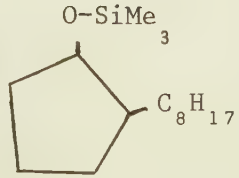
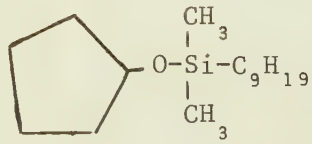
- le radical ne se forme pas en β
- il évolue selon un mécanisme analogue à celui envisagé par PASKOFF (4) pour le radical en α et il conduirait dans ce cas à la formation de cétones.

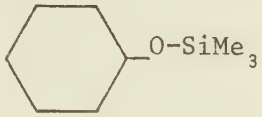
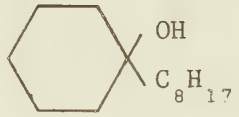
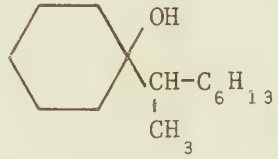
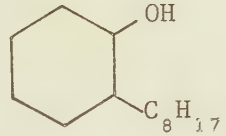
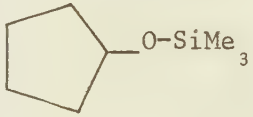
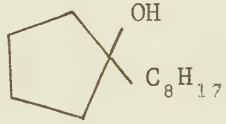
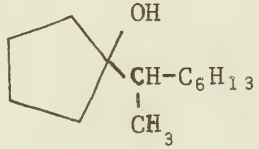
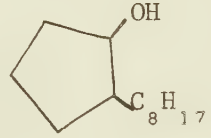


Ceci pourrait expliquer que dans le cas des alcools on n'observe pas d'attaque en β mais qu'il se forme des cétones et que dans le cas des alcoxysilanes, où le mécanisme ci-dessus ne peut être envisagé, on observe l'attaque en β et pas de cétones.

c) Attaque sur les hydrogènes portés par le méthyle du silicium

On ne constate aucune attaque sur les carbones portés par le silicium. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés pour la presque totalité des alcoxysilanes linéaires.

Substrat	Produits d'addition siliciés			
	Kharasch	Anti-Kharasch	Attaque en β	Attaque CH_3-Si
				
	76 %	0 %	24 %	0 %
				
	68 %	0 %	32 %	0 %

Substrat	Produits d'hydrolyse de la fraction d'addition		
	Kharasch	Anti-Kharasch	Attaque en β
			
	76 %	0 %	24 %
			
	68 %	0 %	32 %

d) Formation de cétone

La formation de cétone obversée par NIKISHIN (3) et PASKOFF (4) n'est pas possible dans le cas de dérivés siliciés. Ceci a été confirmé par l'expérience. Ces réactions secondaires, assez gênantes dans les réactions des alcools, ne se produisent pas pour des dérivés triméthylsilylés. Il faut également souligner que PASKOFF (4) obtenait une forte proportion de carbures due à une certaine déshydratation des alcools formés; cette dégradation des produits n'a pas lieu dans le cas des dérivés siliciés.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

L'addition radicalaire de dérivés siliciés des alcools aux alcènes permet d'obtenir des dérivés siliciés des alcanols avec des rendements très légèrement supérieurs à ceux obtenus pour l'addition de ces mêmes alcools. Néanmoins la substitution d'un hydroxyle par un groupement $O\text{-}SiMe_3$ permet d'éliminer l'orientation Anti-Kharasch de l'addition. L'introduction d'un site réactif supplémentaire sur les carbones portés par le silicium ne perturbe en aucun cas la réaction d'addition. On n'observe en quantités décelables l'adduit résultant d'un tel type d'attaque que dans le cas très particulier du méthoxytriméthylsilane.

Pour les produits susceptibles de donner lieu à des attaques en β de la fonction activante l'utilisation d'un dérivé silicié conserve et même parfois augmente les proportions relatives de l'attaque en β par l'encombrement accru du site d'attaque principal.

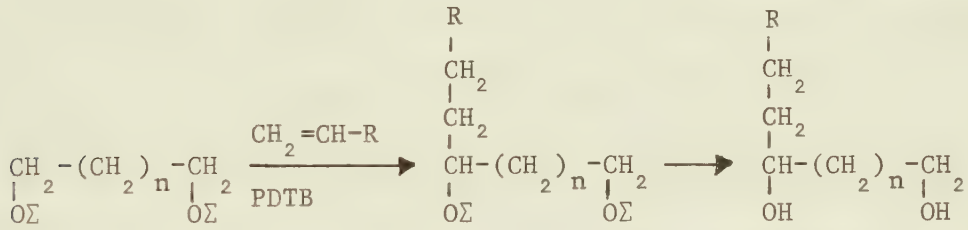
Enfin, les alcools obtenus après hydrolyse sont toujours exempts de dérivés carbonylés dont on a signalé la présence dans les additions des alcools.

D'autre part l'addition radicalaire peut constituer une méthode de préparation des alkylcyclohexyloxy et cyclopentyloxytriméthylsilanes qui sont séparables des produits d'attaque en β. La silylation des cyclanols alkylés en position 1 est en effet très difficile.

2ème PARTIE

ADDITIONS DE DERIVES SILICIES DE DIOLS

Après les études sur les additions radicalaires des alcoxysilanes, il paraît intéressant d'essayer d'additionner les dérivés siliciés des diols aux alcènes. Ceux-ci conduiront en effet, après hydrolyse, aux mêmes adduits que ceux obtenus par addition des diols eux-mêmes ou de leurs dérivés aux alcènes.



Σ = -H

Σ = -O-SiMe$_3$

Σ = -C(=O)-CH$_3$

I - ADDITIONS DES DIOLS AUX ALCENES

Ces travaux ont été réalisés presque simultanément par DIERY et collaborateurs (8) et par MAILLARD, CAZAUX et LALANDE (9).

DIERY (8) a effectué l'alkylation radicalaire de l'éthanediol-1,2, du butanediol-1,4 et de l'hexanediol-1,6 par divers alcènes de 10 à 16 carbones ; il décrit le produit obtenu comme l'alcanediol correspondant à une

attaque en α de la fonction hydroxyle.

$$HO\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{R\text{-}CH=CH_2} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}OH$$

MAILLARD, CAZAUX et LALANDE (9) ont étudié les additions radicalaires de 1'éthanediol-1,2, du propanediol-1,3, du butanediol-1,4 et du butanediol-2,3 à 1'octène-1. Outre 1'alcanediol correspondant à celui décrit par DIERY il a été mis en évidence d'autres adduits dont la présence est attribuée à :

- 1'addition Anti-Kharasch
- 1'attaque en β des hydroxyles.

L'orientation Anti-Kharasch se rencontre dans tous les produits étudiés ; elle représente de 3 à 10 % de la fraction d'addition. L'attaque en β est toujours observée dans les substrats qui comportent des méthylènes en β, dans des proportions variables (3 à 6 % de la fraction d'addition).

Les rendements obtenus par ces auteurs sont convenables pour les diols où les deux fonctions alcool sont assez éloignées (diols 1,3 et 1,4) mais sont très faibles pour les glycols.

Ces mauvais résultats ont été essentiellement attribués :

- à la mauvaise miscibilité du substrat et de l'alcène
- aux liaisons intermoléculaires dues aux hydroxyles.

Pour supprimer ces deux causes d'échec les auteurs ont essayé une alkylation radicalaire indirecte des diols par l'intermédiaire de leurs diesters ou acétals.

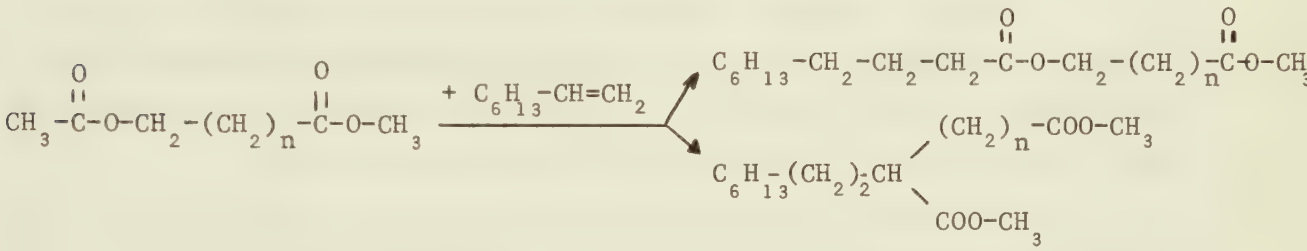
II - ADDITIONS RADICALAIRES DE DERIVES DE DIOLS

1) Esters

Le premier artifice utilisé fut la transformation des diols en borates (8) et en carbonates (10). Les auteurs voulaient éviter d'introduire d'autres sites réactifs dans le substrat. Mais, si les borates manifestent une certaine réactivité, les carbonates, non miscibles aux alcènes,

ne peuvent être additionnés avec succès.

La transformation des diols en diacétates par MAILLARD (9) pouvait à priori paraître satisfaisante : elle permettait une miscibilité parfaite des produits en réaction et supprimait les liaisons intermoléculaires. Mais on introduit ainsi un site supplémentaire d'attaque sur les groupes acétoxy dont les hydrogènes sont suffisamment réactifs pour former des produits secondaires en grande quantité. L'auteur obtient ainsi deux fois plus de produits provenant de l'attaque sur la partie acyle que sur la partie alcoxy:



Ce résultat est à rapprocher des études sur les additions radicalaires de monoesters aux alcènes (11) (12) (13) (14) d'où il se dégage essentiellement la dualité de l'attaque sur les carbones situés de part et d'autre des carboxyles.

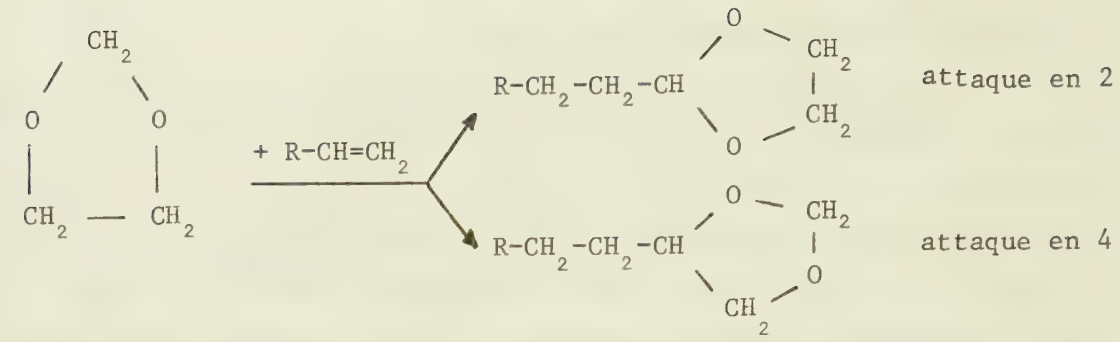
D'autre part, on observe une proportion non négligeable d'adduits correspondant à une attaque en β des fonctions.

Bien que l'on puisse éliminer facilement après saponification les produits d'attaque sur la partie alcoxy les additions radicalaires de diesters de diols à l'octène-1 ne sont guère une voie synthétique intéressante pour l'obtention des alcanediols.

2) Acétals cycliques

L'alkylation des diols peut aussi être réalisée indirectement par addition radicalaire des acétals cycliques.

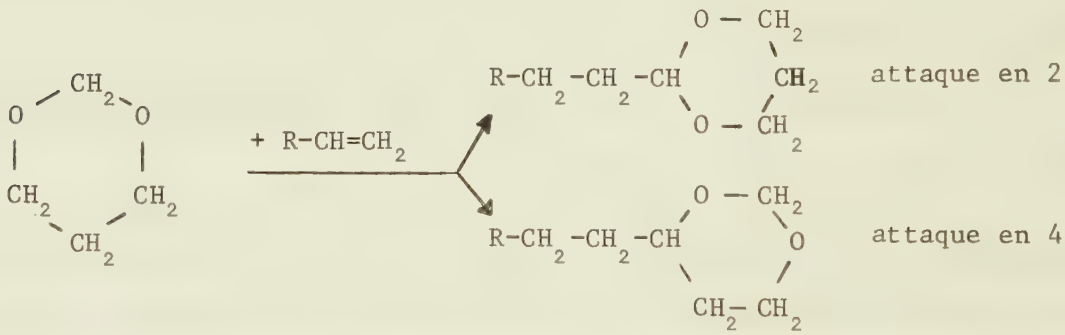
ELAD et ROSENTHAL (15) (16) puis MAILLARD, CAZAUX et LALANDE (17) ont additionné à divers alcènes le dioxolanne-1,3. Ils observent bien une attaque en 4 pouvant conduire après hydrolyse au produit d'alkylation du diol-1,2 correspondant, mais l'attaque en 2 reste prépondérante comme le laissaient prévoir les travaux effectués sur les acétals et notamment le diéthoxyméthane (18) (19) (20).



De plus, ces produits subissent des réactions de décomposition qui par ouverture du cycle donnent naissance à des produits secondaires.

MAILLARD, CAZAUX et LALANDE (17) ont ensuite additionné les diméthyl-2,2 dioxolannes afin de supprimer la formation du radical en 2. Comme, d'autre part, le substrat et les adduits donnent beaucoup moins de réactions secondaires la méthode paraît plus intéressante.

Par ailleurs, MAILLARD (10) a additionné le dioxanne-1,3 à l'octène-1 et après hydrolyse obtient les alcanediols,1-3 correspondant à l'adduit du propanediol à l'octène-1.



Il rencontre les mêmes difficultés que pour l'addition des dioxolannes :

- addition en 2 très importante
- décomposition partielle des produits formés.

Donc, sauf dans certains cas particuliers, l'addition radicalaire des dérivés de diols envisagés jusqu'alors ne semble pas une méthode très satisfaisante pour l'obtention d'alcanediols.

L'utilisation des diols siliciés devrait éliminer la possibilité d'attaques secondaires et de réactions de décomposition. C'est, d'autre part, une méthode plus générale que l'utilisation des acétals cycliques.

ADDITION RADICALAIRE DE DÉRIVÉS SILICIÉS DE DIOLS A L'OCTÈNE-1

La substitution des hydroxyles par des fonctions $-O-SiMe_3$ nous a paru convenir pour réaliser l'alkylation indirecte des diols. En effet, les liaisons hydrogène intermoléculaires sont supprimées et les diols siliciés sont miscibles aux alcènes en toutes proportions. D'autre part, les résultats de l'addition des alcoxysilanes aux alcènes nous laissent penser qu'aucune attaque radicalaire ne peut se produire sur les méthyles portés par le silicium. De plus, les dérivés siliciés ont une grande stabilité thermique et ne devraient pas donner de réactions secondaires.

Nous avons donc additionné à l'octène-1 les dérivés siliciés de l'éthanediol-1,2, du propanediol-1,3, des butanediol-1,4 et 2,3. Les additions sur les méthyles du silicium ont été exclues mais toutes les attaques en β ont été envisagées ainsi que l'orientation Anti-Kharasch pour l'addition.

I - RENDEMENT DE L'ADDITION

Nous avons opéré en prenant un rapport molaire substrat/alcène/peroxyde égal à 10/1/0,2. Les résultats sont rassemblés au tableau V .

Tableau V

Substrat	Rdt
$Me_3Si-O-(CH_2)_2-O-SiMe_3$	28 %
$Me_3Si-O-(CH_2)_3-O-SiMe_3$	21 %
$Me_3Si-O-(CH_2)_4-O-SiMe_3$	22 %
$Me_3Si-O-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-O-SiMe_3$	7 %

Les rendements des additions des dérivés siliciés des diols donnent des rendements intéressants dans le cas des diols linéaires. Le dérivé du butanediol-2,3 est un cas particulier : il semble que l'encombrement des carbones porteurs des fonctions soit trop important pour permettre un accès convenable à l'hydrogène réactif.

II - ETUDE DE LA FRACTION D'ADDITION

L'étude de l'addition des alcoxysilanes nous a montré qu'il ne se produisait aucune addition sur les méthyles du silicium. Nous pensons que dans le cas des diols siliciés il en sera de même.

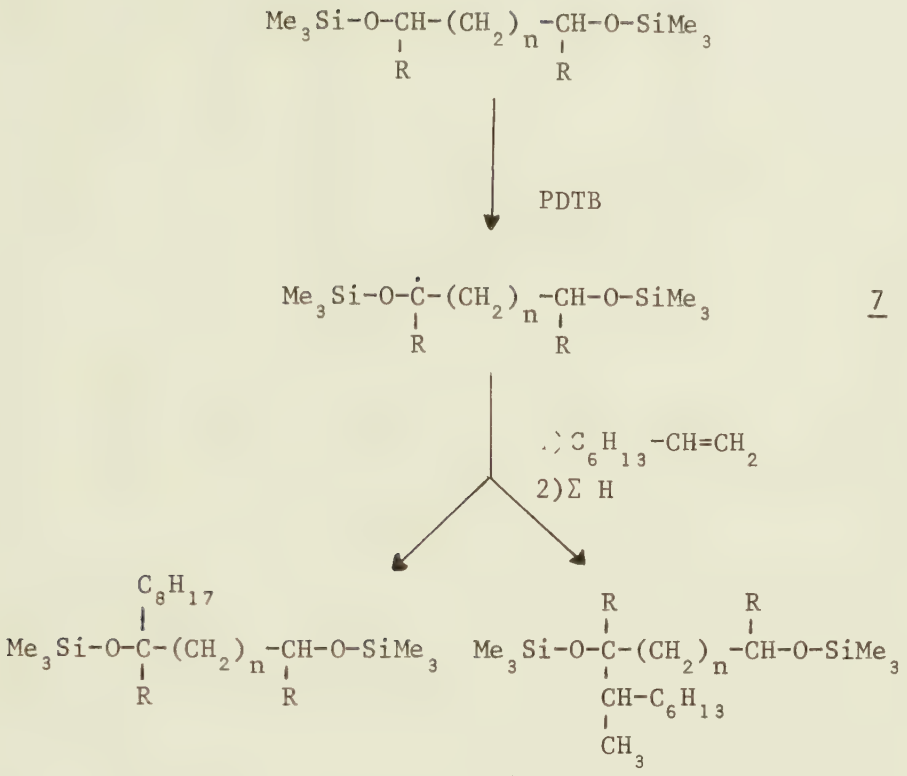
D'autre part, l'identification des divers adduits sur la fraction d'addition siliciée nécessitait la préparation de certains dérivés disiliciés dissymétriques apparemment très difficiles à obtenir.

L'adduit a donc été hydrolysé pour étudier, sur les alcanediols obtenus, la composition de la fraction d'addition. Pour confirmer ces résultats nous avons répété l'identification sur les produits d'acétylation de la fraction d'addition hydrolysée.

On s'intéressera donc aux produits pouvant provenir de :

1) L'attaque en α des fonctions $-O-SiMe_3$

avec les deux orientations d'addition possibles :



n = 0 R = H

n = 1 R = H

n = 2 R = H

n = 0 R = CH_3

2) L'attaque en β des groupes O-$SiMe_3$

Nous n'avons pris en considération que l'attaque sur les méthylènes en β de la fonction. Dans le cas du butanediol-2,3 qui ne comporte que des méthyles en β nous avons exclu la possibilité de cette attaque puisque ni les diols (9) ni les alcoxysilanes comparables * ne donnent de réaction secondaire en β sur un groupe méthyle.

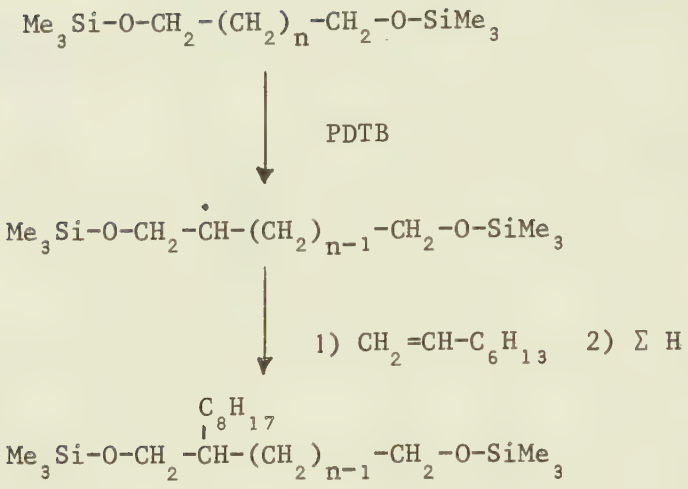
---

* voir 1ère Partie - Chapitre I.

Tableau VI

Substrat	Produits obtenus par hydrolyse		
	Kharasch	Anti-Kharasch	Attaque en β
$Me_3Si-O-(CH_2)_2-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-OH$ 100 %	$C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-OH$ 0 %	
$Me_3Si-O-(CH_2)_3-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_2-OH$ 100 %	$C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_2-OH$ 0 %	$C_8H_{17}-CH\begin{cases}CH_2-OH\\CH_2-OH\end{cases}$ indosable
$Me_3Si-O-(CH_2)_4-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_3-OH$ 100 %	$C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_3-OH$ 0 %	$C_8H_{17}-CH\begin{cases}CH_2-OH\\(CH_2)_2-OH\end{cases}$ 0 %
$Me_3Si-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-OH$ 100 %	$C_6H_{13}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}-OH$ 0 %	

Substrat	Produits de transformation (diacétates)		
	Kharasch	Anti-Kharasch	Attaque en β
$Me_3Si-O-(CH_2)_2-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-CH(OAc)-CH_2-OAc$ 100 %	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH(OAc)-CH_2-OAc$ 0 %	
$Me_3Si-O-(CH_2)_3-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-CH(OAc)-(CH_2)_2-OAc$ 100 %	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH(OAc)-(CH_2)_2-OAc$ 0 %	$C_8H_{17}-CH(CH_2-OAc)(CH_2-OAc)$ indosable
$Me_3Si-O-(CH_2)_4-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-CH(OAc)-(CH_2)_3-OAc$ 100 %	$C_6H_{13}-CH(CH_3)-CH(OAc)-(CH_2)_3-OAc$ 0 %	$C_8H_{17}-CH(CH_2-OAc)((CH_2)_2-OAc)$ 0 %
$Me_3Si-O-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-SiMe_3$	$C_8H_{17}-C(CH_3)_2-CH(OAc)-OAc$ 100 %	$C_6H_{13}-C(CH_3)_2-CH(OAc)-OAc$ 0 %	



8

propanediol-1,3 silicié n = 1

butanediol-1,4 silicié n = 2

L'étude de diverses fractions d'addition a donné les résultats rassemblés au tableau VI (voir p. 56-57).

Contrairement aux autres additions de dérivés de diols on ne rencontre aucun produit provenant d'une décomposition quelconque de l'addendum ou de ses produits d'addition.

III - DISCUSSION

1) Rendement

Nous avons établi un tableau comparatif des diverses additions des diols et de leurs principaux dérivés, tableau VII (voir p. 59).

Les additions des dérivés siliciés des diols donnent en général des rendements supérieurs à ceux obtenus pour les diols eux-mêmes et leurs dérivés déjà étudiés.

L'augmentation du rendement en produit d'addition est surtout sensible pour l'éthanediol-1,2 silicié dont le rendement de l'alkylation radicalaire passe de 4 % pour le diol à 28 % pour le dérivé silicié. Le diméthyl-2,2 dioxolanne conduit également à un rendement de 25 %, mais le produit d'addition

Tableau VII

Substrat \ Alcanediol obtenu	$C_8H_{17}-CH(OH)-CH_2(OH)$ Rdt/degré de pureté	$C_8H_{17}-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$ Rdt/degré de pureté	$C_8H_{17}-CH(OH)-(CH_2)_2-CH_2(OH)$ Rdt/degré de pureté	$C_8H_{17}-C(OH)(CH_3)-CH(OH)-CH_3$ Rdt/degré de pureté
Diol	4 % / 90 %	14 % / 87 %	7 % / 90 %	5 % / 98 %
Diacétate	5 % / 90 %	7 % / 70 %	9 % / 65 %	3 % / 93 %
Acétal cyclique de l'acétone	25 % / 86 %	15 % / 85 %		
Dérivés siliciés	28 % / 100 %	21 % / 100 %	22 % / 100 %	7 % / 100 %

est accompagné de produits secondaires, cependant facilement éliminables.

Il n'en est pas de même pour le butanediol-2,3. MAILLARD (10) avait attribué l'inactivité radicalaire de ce dernier davantage à l'encombrement stérique au niveau des sites réactifs qu'à l'existence de liaisons hydrogène. Son hypothèse se confirme puisque la suppression de ces liaisons n'apporte pas de modification au rendement. De plus, il faut remarquer que l'encombrement stérique est encore augmenté par le remplacement des hydroxyles par les groupes $O\text{-}SiMe_3$.

2) Sélectivité de la réaction

Dans le cas des additions des dérivés siliciés de diols la sélectivité de la réaction est absolument parfaite. Dans tous les cas on ne rencontre comme produit d'addition en quantité décelable que le produit correspondant à l'attaque sur le carbone porteur de la fonction selon l'orientation Kharasch. Les adduits résultant d'une addition Anti-Kharash ou d'une attaque en β que l'on rencontrait toujours dans les autres additions ne se forment pas. En outre, on ne constate aucune décomposition du substrat.

CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE

Les rendements des additions radicalaires des dérivés siliciés de diols sont la plupart du temps supérieurs à ceux des additions des diols et des dérivés déjà étudiés. La suppression des liaisons hydrogène intermoléculaires peut expliquer ce résultat.

De plus, on obtient un produit d'addition pur; ce n'est pas généralement le cas des autres méthodes d'additions radicalaires.

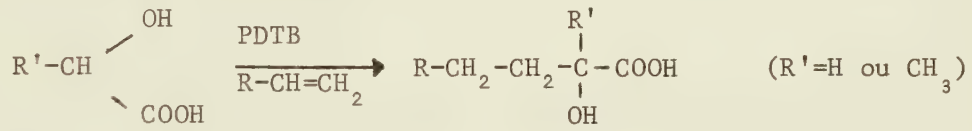
La parfaite sélectivité de la réaction d'addition permet en outre de préparer les dérivés disiliciés d'alcanediols avec une excellente pureté. Ces produits ne sont en général pas connus.

Les additions radicalaires des dérivés siliciés de diols sont donc une voie de synthèse très convenable des alcanediols et de leurs dérivés siliciés.

3ème PARTIE

SYNTHESE D'ACIDES α-HYDROXYLES PAR VOIE RADICALAIRE

Une étude bibliographique nous a montré que les acides α-hydroxylés sont généralement d'un accès difficile. Aussi nous avons pensé réaliser l'alkylation radicalaire des deux premiers termes, les acides glycolique et lactique, pour la préparation des acides α-hydroxylés à longue chaîne.



Cependant l'addition radicalaire des acides lactique et glycolique n'est guère envisageable : ils contiennent toujours de l'eau et se transforment par chauffage en produits polymères.

Nous avons donc étudié l'addition radicalaire de leurs esters. En effet l'addition des esters est une méthode classique d'obtention des dérivés d'alkylation des acides. Les difficultés de mise en oeuvre de la réaction rencontrées pour les acides sont ainsi supprimées : l'ester est un liquide miscible aux alcènes.

Néanmoins il reste dans les esters un groupe hydroxyle qui peut, comme dans le cas des alcools, être à l'origine d'une mauvaise réactivité. Nous avons donc ainsi envisagé l'addition des lactones où les deux fonctions acide et alcool sont bloquées en fonction ester. L'utilisation d'un tel modèle permet en outre d'éviter d'introduire un autre site réactif dans la molécule à additionner. Mais la préparation de ces esters cycliques est parfois délicate et ne peut être généralisée à tous les acides hydroxylés.

Nous avons donc pensé, à la lumière des résultats de l'alkylation radicalaire des dérivés disiliciés de diols, réaliser la synthèse des acides

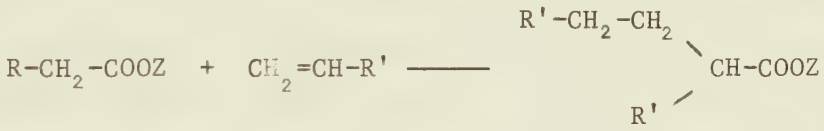
alcools par addition de dérivés disiliciés des acides lactique et glycolique.

L'utilisation des dérivés siliciés peut apporter une solution plus générale à l'alkylation d'acides α-hydroxylés. C'est pourquoi nous essaierons d'additionner aux alcènes les dérivés siliciés d'autres acides alcools, les acides tartrique et tartronique. Les dérivés siliciés des acides lactique et glycolique ont également été additionnés à des alcènes fonctionnels en vue de la synthèse radicalaire de diacides α-monohydroxylés.

CHAPITRE I

ADDITIONS À L'OCTÈNE-1
DES ESTERS DES ACIDES LACTIQUE ET GLYCOLIQUE

Les acides organiques et leurs esters s'additionnent aux alcènes par l'intermédiaire d'un radical formé en α de la fonction carboxyle (22) (23) (24).



Z = H ou alkyl.

Il en est de même pour les alcools où le radical se forme sur le carbone fonctionnel comme nous l'avons vu dans la première partie.

A la lumière de ces résultats on pourrait espérer que les acides α-hydroxylés aient une réactivité intéressante au niveau du carbone porteur des deux fonctions. Or il ne semble pas, d'après les études bibliographiques, que les esters des acides α-hydroxylés aient été additionnés sur les alcènes.

Pour notre part, nous avons tenté l'addition sur l'octène-1 des glycolates de méthyle et d'éthyle et des lactates de méthyle et d'éthyle.

I - RENDEMENTS DE L'ADDITION

Ils sont décrits au tableau VIII et calculés sur la fraction d'addition distillée.

Tableau VIII

Substrat	glycolate de méthyle	glycolate d'éthyle	lactate de méthyle	lactate d'éthyle
Rdt	0 %	0 %	4 %	4 %

On constate que les rendements sont très faibles pour les lactates et que les glycolates n'ont aucune réactivité.

Ces résultats peuvent paraître surprenants. Il peut y avoir deux causes à cet échec : soit le radical ne se forme pas, soit la réaction d'addition n'a pas lieu. Une étude de la décomposition du peroxyde dans le substrat montre qu'on observe dans les produits formés presque uniquement du tertiobutanol, preuve que le radical se forme bien (voir généralités). Ceci est corroboré par la formation de dimères comme nous le verrons plus loin. Il semble que la réaction s'arrête au stade de l'addition, le radical étant trop stable pour s'additionner.

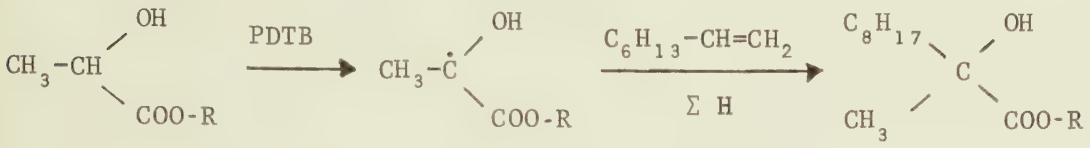
II - SELECTIVITE DE LA REACTION

La fraction d'addition des esters lactiques est étudiée en CPV après séparation des produits secondaires.

Les adduits sont identifiés aux produits de référence préparés par une autre voie.

1) Produit majoritaire

Il correspond à l'addition Kharasch du radical formé sur le carbone porteur des deux groupes fonctionnels :

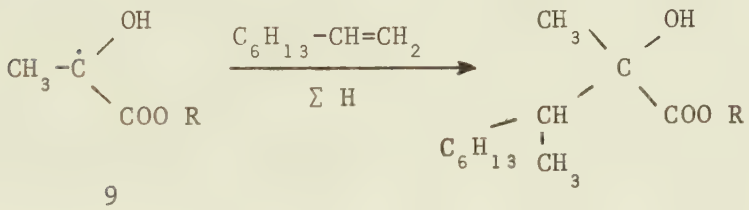


9

2) Autres adduits

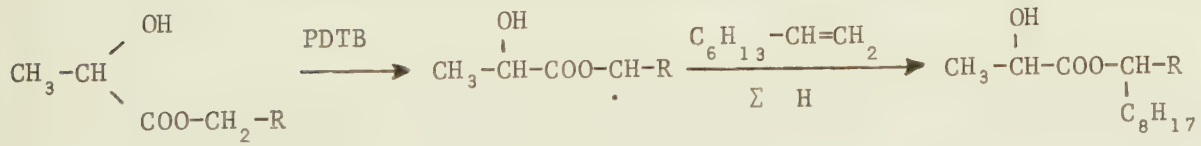
On peut s'attendre à obtenir les adduits provenant de :

a) l'addition Anti-Kharasch du radical 9



9

b) l'addition du radical qui se forme par arrachement d'un hydrogène en α de l'oxygène sur la partie alcoxy



10

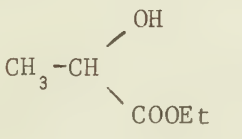
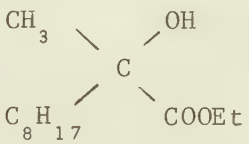
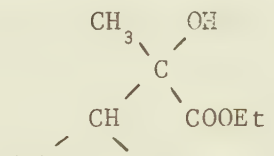
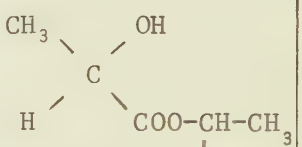
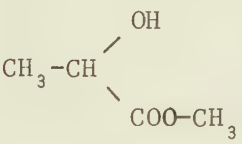
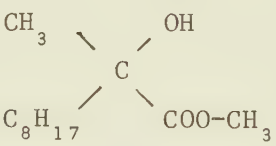
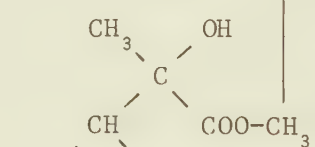
Des radicaux de ce type ont déjà été rencontrés lors d'additions d'esters (25).

c) l'attaque en β

La formation d'un radical sur le méthyle en β des fonctions est à exclure : en effet les résultats déjà observés nous ont montré l'absence d'attaque sur le méthyle en β des fonctions alcool (26) ou acide (27).

La composition de la fraction d'addition des lactates est décrite au tableau IX.

Tableau IX

Substrat	Fractions d'addition		
	Kharasch	Anti-Kharasch	Attaque/partie alcoxy
	 90 %	 10 %	 0 %
	 90 %	 10 %	*

* Ayant constaté que le lactate d'éthyle ne donnait pas de radical 10 sur le méthylène nous n'avons pas cherché, dans le cas du lactate de méthyle, l'adduit correspondant puisqu'il est bien connu qu'un radical primaire se forme moins facilement qu'un radical secondaire.

III - PRODUITS SECONDAIRES

La fraction d'addition est accompagnée d'une quantité importante de produits secondaires. Ces produits sont de deux sortes : produits de transestérification et dimères d'origine radicalaire.

Les lactates et les glycolates sont connus pour donner par simple chauffage une réaction de transestérification (28) qui conduit aux esters de l'acide lactyllactique ou glycolylglycolique :

R = H ou CH_3

Il fallait s'attendre à rencontrer de tels produits dans une réaction qui se produit à 140° pendant 6 heures. En fait, les quantités de ces produits sont importantes (17 % de rendement par rapport à l'ester de départ).

Dans les produits secondaires on rencontre également, lors de l'addition des esters lactiques, des esters de l'acide diméthyltartrique. La formation de ce produit est due à une dimérisation du radical 9.

9

Le rendement de la dimérisation est de 57 % (calculé par rapport aux peroxyde).

Comme nous l'avons exposé dans les généralités, le radical initial étant plus stable que le radical qu'il donnerait après addition, la réaction ne se produit pas.

Tous ces produits secondaires ne sont heureusement pas très gênants: on peut les séparer par distillation ou les éliminer par lavage.

Ce résultat confirme l'hypothèse d'un radical très stable et ayant peu tendance à s'additionner. Une observation analogue a été faite par HUYSER (29) sur les radicaux allyliques du cyclohexène.

IV - DISCUSSION ET CONCLUSION

Les additions des lactates et des glycolates ne semblent pas pouvoir apporter de solution intéressante pour la synthèse d'acides-alcools.

Tout d'abord, la réactivité est très mauvaise. Pourtant, une certaine quantité de radicaux se forme sur le carbone porteur des fonctions. La présence de dimères confirme cette formation mais le radical doit être trop stabilisé pour pouvoir donner la réaction d'addition.

De plus, la sélectivité de la réaction d'addition n'est pas suffisante. Bien qu'il n'y ait pas d'attaque sur la partie ester la proportion de produit Anti-Kharasch (10 %) reste trop importante : c'est la proportion observée généralement dans les additions à l'octène-1.

L'addition des esters lactiques et glycoliques est donc vouée à l'échec pour la synthèse des acides-alcools.

CHAPITRE II

ADDITIONS DU LACTIDE ET DU GLYCOLIDE À L'OCTÈNE-1

L'échec des additions des esters lactiques et glycoliques semble avoir été provoqué par la trop grande stabilité du radical formé sur le carbone porteur des fonctions. L'utilisation de dérivés cycliques où les deux fonctions sont bloquées par estérification mutuelle peut modifier la stabilisation du radical formé sans introduire de site supplémentaire d'attaque. Certains auteurs (24) (12) ont utilisé un artifice analogue en additionnant les anhydrides d'acides pour réaliser l'alkylation d'acides en évitant les réactions secondaires.

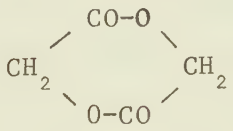
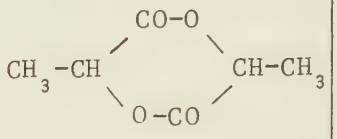
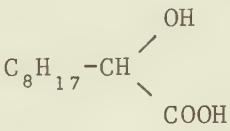
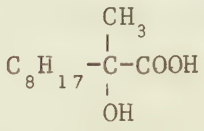
Nous avons donc étudié l'addition à l'octène-1 des lactones correspondant aux acides lactiques et glycoliques.

I - RENDEMENT DE LA REACTION

Les additions sont effectuées en prenant le rapport molaire substrat/alcène/peroxyde égal à 5/1/0,2. En fait, ce rapport est équivalent au rapport habituel 10/1/0,2 car nous avons tenu compte du fait que le substrat contient deux sites réactifs par molécule. La comparaison avec les autres dérivés des hydroxyacides est ainsi plus exacte.

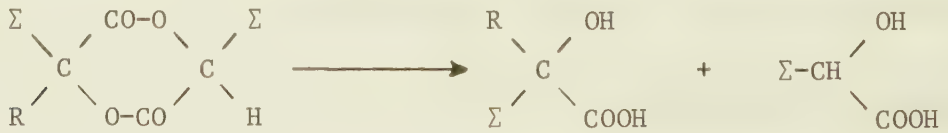
Les rendements sont calculés sur le produit d'addition pur, recristallisé, et par rapport à l'alcène mis en réaction.

Tableau X

Substrat		
Acide-alcool obtenu pur		
Rendement	10 %	27 %

II - SELECTIVITE DE LA REACTION

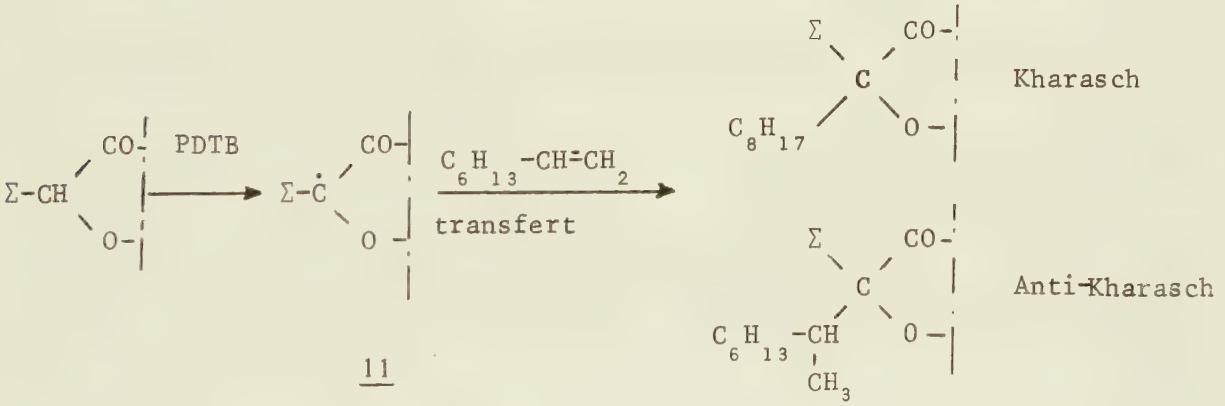
Les esters cycliques ne présentent qu'un seul site d'addition. Le produit d'addition brut, qui ne peut être distillé, est saponifié. Il peut se composer de produits de monoaddition, de diaddition ou de substrat n'ayant pas réagi.



avec Σ = H ou CH_3 et R = C_8H_{17} ou $C_6H_{13}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}$

Le mélange de ces produits donne, après saponification, un mélange d'acide-alcool de départ et d'acide-alcool adduit. Ce dernier est facilement séparé par extraction à l'éther et étudié en CPV après méthylation au diazométhane.

Le radical qui se forme sur le carbone porteur des deux fonctions pourrait donner les produits Kharasch et Anti-Kharasch.



11

L'étude des fractions d'addition nous a montré qu'il ne se formait pas de produit correspondant à l'addition Anti-Kharasch.

La sélectivité des additions du lactide et du glycolide est donc remarquable. On constate uniquement la formation du produit d'addition Kharasch sur le carbone porteur des deux groupes fonctionnels.

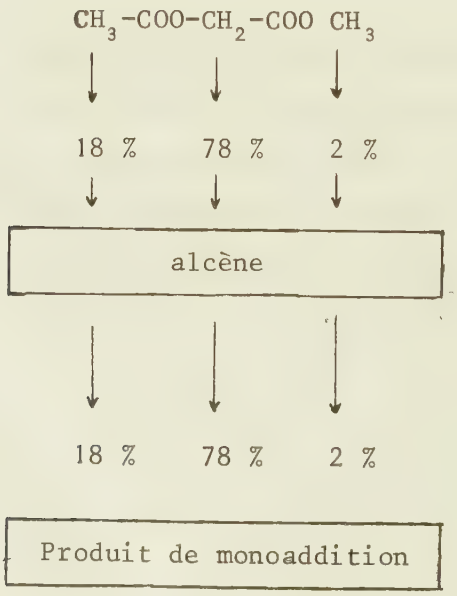
III - DISCUSSION ET CONCLUSION

Les rendements de l'addition du glycolide ou du lactide présentent une très nette amélioration par rapport à ceux des additions des esters. Il semble que le remplacement de l'hydroxyle par un groupement $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ diminue dans de fortes proportions la stabilisation du radical formé et permette l'addtion.

Cet effet déstabilisateur du groupe $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ concorde avec les résultats obtenus par OGIBIN et NIKISHIN (30) lors des additions radicalaires de l'acétoxyacétate de méthyle qui s'additionne aux alcènes avec des rendements importants (53 % sur l'octène-1 mais calculé à partir de 1'octène consommé).

On peut remarquer que dans l'acétoxyacétate $CH_2\begin{matrix}\diagup CO-O-CH_3\\ \diagdown O-CO-CH_3\end{matrix}$ et dans le glycolide $CH_2\begin{matrix}\diagup CO-O\\ \diagdown O-CO\end{matrix}CH_2$ les méthylènes intéressés par la réaction ont des environnements identiques.

Mais l'acétoxyacétate a l'inconvénient de présenter plusieurs sites d'attaque : OGIBIN et NIKISHIN (30a) obtiennent en effet les trois produits d'addition correspondant aux trois radicaux susceptibles d'être formés.



Ils signalent également (30b) la présence dans la fraction d'addition de produits Anti-Kharasch correspondant aux deux radicaux principaux, mais dans de faibles proportions. Par contre, les additions du glycolide et du lactide ne donnent que le produit d'addition Kharasch. Ces additions sont d'une parfaite sélectivité.

L'addition du glycolide, contrariée par une mauvaise miscibilité du substrat et de l'alcène, n'est guère une voie de synthèse intéressante.

Par contre, les additions du lactide sont une excellente voie d'accès aux acides-alcools du type $R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$.

CHAPITRE III

ADDITION DE DÉRIVÉS DISILICIÉS DES ACIDES LACTIQUE ET GLYCOLIQUE AUX ALCÈNES

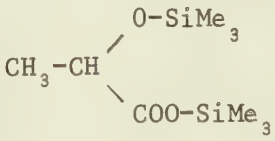
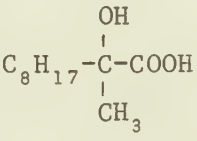
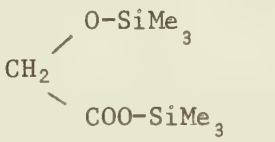
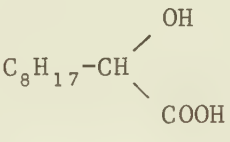
Pour préparer les acides α-hydroxylés, l'addition des esters lactiques ou glycoliques s'est soldée par un échec. L'addition du lactide peut être considérée comme une voie de synthèse des acides α-hydroxylés α-méthylés. Mais le glycolide, non miscible aux alcènes, ne donne pas un rendement suffisant en produit d'addition.

L'utilisation de dérivés disiliciés des acides peut résoudre le problème de miscibilité aux alcènes. En outre, la substitution des hydroxyles par des groupes triméthylsiloxy peut jouer un rôle déstabilisateur analogue à celui rencontré dans les esters cycliques. De plus, les bons résultats de l'addition des dérivés disiliciés de diols aux alcènes nous ont incité à tenter l'addition des dérivés disiliciés de l'acide glycolique et de l'acide lactique à l'octène-1.

I - RENDEMENT

Les rendements des additions, effectuées dans le rapport 10/1/0,2, sont rassemblés au tableau XI. Ils sont calculés sur l'acide-alcool pur, recristallisé.

Tableau XI

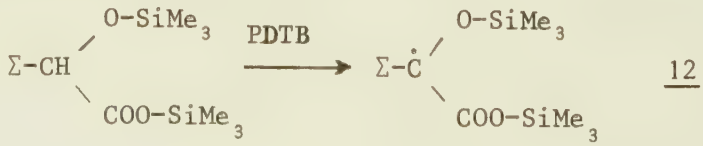
Substrat	Produits obtenus	Rendement
		14 %
		21 %

II - SELECTIVITE DE LA REACTION

1) Produits d'addition

Ayant déjà rencontré des difficultés pour la silylation des composés disiliciés de référence de certains alcools et des diols, nous avons préféré étudier la composition de la fraction d'addition sur les produits d'hydrolyse. Les acides-alcools ainsi obtenus sont étudiés en CPV après méthylation au diazométhane.

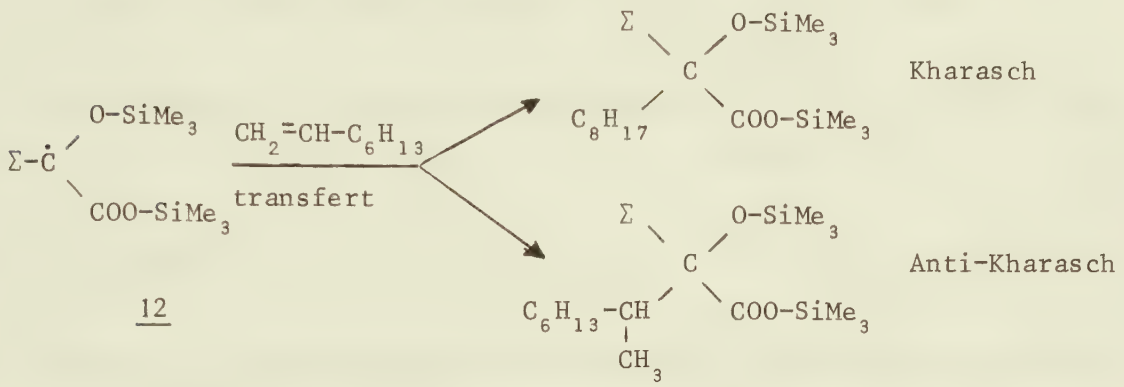
On envisagera la formation d'un seul radical par action du peroxyde puisque les attaques sur le méthyle (dans le cas des dérivés siliciés de l'acide lactique) et sur les méthyles du silicium sont exclues (voir 1ère et 2ème parties).



12

Σ = H ou CH_3

Il faut néanmoins prévoir que ce radical s'additionne selon les deux orientations Kharasch et Anti-Kharasch.

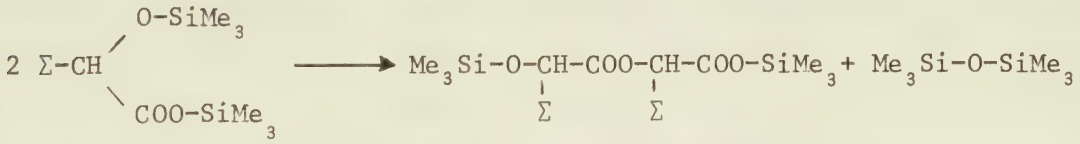


12

En fait aucun produit provenant d'une addition Anti-Kharasch n'est décelé dans les additions des dérivés disiliciés des acides lactique ou glycolique.

2) Produits des réactions secondaires

Comme dans le cas des additions des esters lactiques et glycoliques, nous avons mis en évidence la présence d'un produit formé par une réaction de transestérification du substrat.



Cette réaction secondaire n'avait, à notre connaissance, jamais été mise en évidence. L'hexaméthyldisiloxane et le dérivé disilicié des acides lactyllactique ou glycolylglycolique ont été identifiés par RMN. Une réaction témoin, de simple chauffage du substrat, donne les mêmes produits.

Malgré la formation de produits de transestérification, l'acide-alcool d'addition est obtenu très aisément à l'état pur par simple distillation.

III - DISCUSSION ET CONCLUSION

Le rendement de l'addition du dérivé lactique à l'octène-1 est plus faible que celui de l'addition du dérivé glycolique. Pourtant le radical secondaire $\dot{C}H(O\text{-}Si\equiv)(COO\text{-}Si\equiv)$ devrait se former moins facilement que le radical tertiaire $CH_3\text{-}\dot{C}(O\text{-}Si\equiv)(COO\text{-}Si\equiv)$. On peut expliquer cette différence de réactivité par un surcroît d'encombrement dû au méthyle en β qui gêne l'accès du réactif. Une stabilisation du radical formé ne peut être mise en cause comme dans le cas du lactate car on ne constate aucune formation de dimère d'origine radicalaire.

L'addition des dérivés disiliciés de l'acide lactique semble donc une voie de synthèse moins intéressante des acides α-hydroxylés α-méthylés que l'addition du lactide.

Par contre, pour l'acide glycolique, l'addition de son dérivé silicié est de loin la méthode qui donne les meilleurs rendements. Par rapport au glycolide, la meilleure réactivité peut être mise à l'actif de la miscibilité des produits en réaction. D'autre part, on peut constater, par comparaison avec les glycolates et les lactates, que l'introduction des groupes $O\text{-}SiMe_3$ modifie l'environnement électronique du site réactif et atténue les possibilités de stabilisation du radical formé.

PRINCIPALES MÉTHODES DE PRÉPARATION DES ACIDES α-HYDROXYLÉS

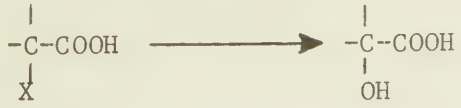
Puisque nous avons envisagé l'alkylation radicalaire des acides-alcools dans un but synthétique, il nous paraît intéressant, à titre de comparaison, de présenter les principales méthodes de préparation des acides α-hydroxylés.

Pour la synthèse des acides-alcools en général il existe de très nombreux modes de synthèse. Par contre, pour l'obtention des acides α-hydroxylés, les possibilités sont beaucoup plus réduites.

On peut envisager leur préparation selon quatre méthodes principales.

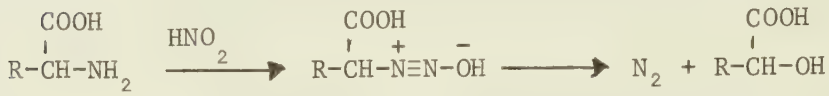
I - SUBSTITUTION D'ACIDES COMPORTANT DEJA UNE FONCTION EN α

L'hydrolyse des α-halogéno-acides peut parfois permettre d'obtenir les acides alcools désirés. La substitution est plus aisée avec les dérivés bromés. Mais l'utilisation d'une base est nécessaire, et une base trop forte peut entraîner la formation d'acides éthyléniques par une réaction d'élimination.

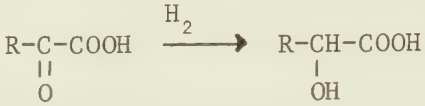


X = Cl, Br.

- les α-amino-acides peuvent être hydroxylés par traitement au nitrite de sodium et décomposition du diazoïque ainsi formé



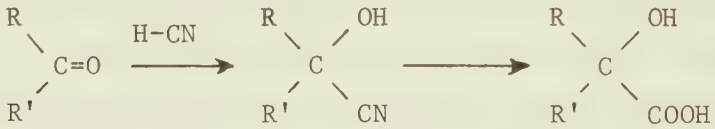
- on peut aussi pratiquer la réduction des acides α-cétoniques



Toutes ces méthodes sont utilisables mais nécessitent la préparation d'acides α-substitués souvent aussi difficiles à synthétiser que l'hydroxyacide recherché.

II - SYNTHESE CYANHYDRIQUE

On additionne l'acide cyanhydrique sur un carbonyle;la cyanhydrine est ensuite transformée en acide α-hydroxylé en milieu acide ou alcalin :

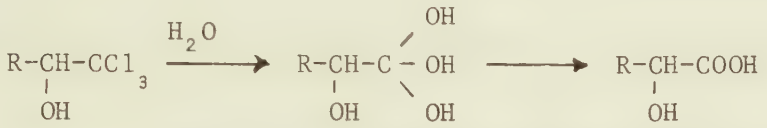


C'est un mode de préparation général des acides α-hydroxylés. Mais dans le cas où la fonction alcool est secondaire il faut partir d'un aldéhyde et les rendements sont assez faibles.

III - CREATION DU CARBOXYLE SUR DES COMPOSES CONTENANT DEJA LA FONCTION ALCOOL

- Les réactions sont en général des réactions d'oxydation de cétones α-hydroxylées ; mais pour que les rendements soient intéressants il faut que les alcools soient tertiaires.

- On peut aussi réaliser l'hydratation des alcools α-trichlorés ; mais il se forme de l'aldéhyde par décomposition :



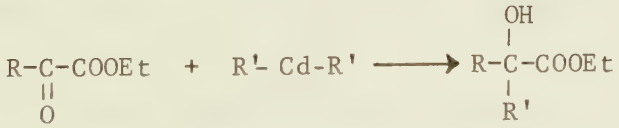
IV - ADDITION DE DERIVES ORGANOMETALLIQUES SUR LES ESTERS

1) Action des organozinciques et des organomagnésiens sur les esters oxaliques

On peut, avec certaines précautions opératoires, réaliser l'addition sur une seule fonction.

Cette méthode ne permet que la synthèse des acides-alcools tertiaires. De plus, les deux groupes alkyl sont forcément identiques.

2) Une réaction beaucoup plus intéressante est l'addition des organocadmiens sur les α cetо-esters



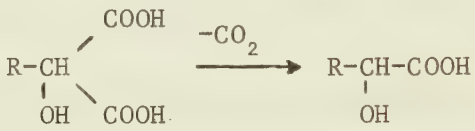
En effet les organocadmiens, moins réactifs que les magnésiens, s'additionnent uniquement sur le carbonyle.

Cette méthode semble limitée à la préparation des acides à fonction alcool tertiaire. La préparation des acides à fonction alcool secondaire nécessiterait l'addition des esters glyoxyliques qui sont d'une utilisation délicate.

V - AUTRES MODES DE PREPARATION

D'autres méthodes de préparation peuvent aussi être envisagées :

- décomposition des acides tartroniques :



- réactions de transposition de type benzylique :

cette réaction est surtout utilisée en série aromatique.

VI - CONCLUSION

On remarquera que les méthodes de préparation convenables des acides α-hydroxylés sont très peu nombreuses, surtout pour les dérivés où la fonction alcool est secondaire. On ne trouve de méthode de synthèse convenable que pour des cas particuliers.

CHAPITRE IV

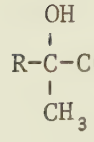
SYNTHÈSE D'ACIDES-ALCOOLS PAR ADDITIONS RADICALAIRES DES DÉRIVÉS DISILICIÉS DE L'ACIDE GLYCOLIQUE

L'addition de dérivés disiliciés de l'acide glycolique à l'octène-1 a permis de préparer l'acide α-hydroxydécanoïque dans de bonnes conditions.

Nous allons essayer de généraliser cette voie de synthèse en additionnant le même dérivé silicié à d'autres alcènes d'une part et à des esters ω-éthyléniques d'autre part, pour obtenir des acides α-hydroxylés ou des diacides α-monohydroxylés dont la préparation est très délicate.

Pour les dérivés d'alkylation de l'acide lactique l'addition des dérivés siliciés n'est pas forcément la meilleure voie.

En effet, l'addition des organocadmiens aux α-cétoesters et notamment aux esters pyruviques (31) permet, bien qu'elle ne constitue pas une méthode générale, la synthèse des acides α-hydroxylés α-méthylés du type



dans de meilleures conditions que l'addition radicalaire des dérivés siliciés de l'acide lactique ou du lactide.

Nous avons donc étudié l'addition radicalaire du dérivé silicié de l'acide glycolique à divers alcènes : décène-1, β-pinène et esters ω-éthyléniques.

I - RESULTATS

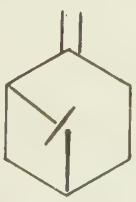
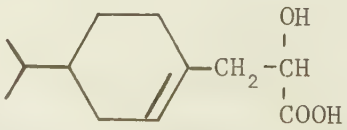
Toutes ces additions ont été effectuées en prenant un rapport molaire substrat/alcène/peroxyde égal à 10/1/0,2.

Ayant constaté la parfaite sélectivité des additions des dérivés siliciés à l'octène-1, nous nous contenterons de vérifier en RMN la structure des acides d'addition obtenus après hydrolyse. L'acide d'addition facilement séparé des produits de transestérification, décrit au chapitre III, est obtenu pur. Par ailleurs, ces acides seront identifiés aux produits de référence par CPV après méthylation au diazométhane.

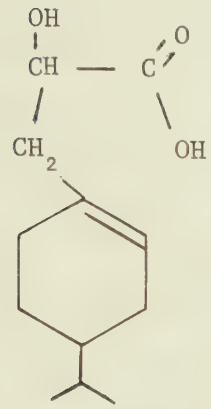
1) Synthèse par voie radicalaire d'acides α-hydroxylés

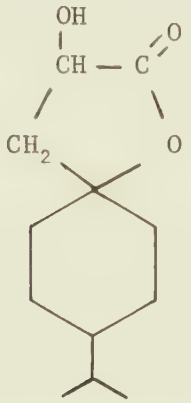
Les résultats des diverses additions sont rassemblées au tableau XII en comparaison des rendements de produits de référence.

Tableau XII

Alcènes	Acide-alcool obtenu	Rendement de l'addition	Rendement en produit de référence (méthode utilisée)*
$C_8H_{17}-CH=CH_2$ décène-1	$C_{10}H_{21}-CH(OH)-COOH$	19 %	14 % (A)
 β-pinène		24 %	5 % (B) * voir p. 89

L'acide (p-menthène-1 yl)-7 glycolique n'a pu être isolé à l'état pur car par chauffage il se cyclise spontanément pour donner une lactone :



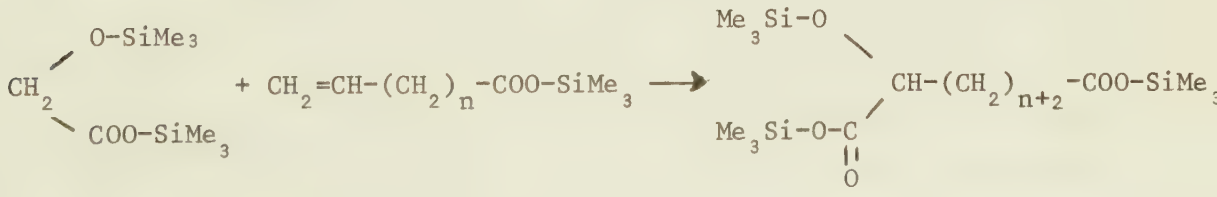


C'est sur cette dernière que nous avons effectué l'identification du produit d'addition.

2) Synthèse de diacides α-monohydroxylés

Nous avions tout d'abord essayé d'additionner le substrat à des esters. La réaction d'addition semblait se faire normalement mais nous avions des difficultés pour obtenir le diacide par saponification de l'adduit brut ; on constatait la formation de nombreux produits de décomposition.

Pour travailler dans des conditions plus douces nous avons additionné le dérivé silicié de l'acide glycolique aux esters de triméthylsilyle. Une simple hydrolyse permet de régénérer le diacide.



Les résultats sont exposés au tableau XIII.

Tableau XIII

Synthèse de diacides α-monohydroxylés

Dérivé éthylénique	Diacide α-monohydroxylé obtenu	Rendement de l'addition	Rendement en produit de référence (méthode utilisée)*
$CH_2=CH-(CH_2)_8-COO-SiMe_3$	$HOCO-(CH_2)_{10}-CH(OH)(COOH)$	11 %	10 % (B)
$CH_2=CH-(CH_2)_7-COO-SiMe_3$	$HOCO-(CH_2)_9-CH(OH)(COOH)$	11 %	10 % (B)
$CH_2=CH-(CH_2)_2-COO-SiMe_3$	$HOCO-(CH_2)_4-CH(OH)(COOH)$	10 %	5 % (B)

3) Synthèse des produits de référence

Les rendements de ces diverses additions peuvent paraître assez modestes. Mais les synthèses de ces produits par d'autres voies donnent des résultats encore plus faibles comme nous nous en sommes rendus compte en préparant les produits de référence. Tableaux XII et XIII.

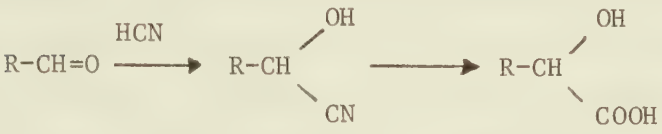
Pour préparer les acides alcools $R-CH(OH)(COOH)$ la voie organométallique selon (31) nécessiterait l'utilisation d'esters glyoxyliques. A notre connaissance la bibliographie ne cite aucun exemple d'une synthèse de ce type. Pour les diacides, elle n'était pas envisageable.

---

* voir p. 89

Il nous était possible de préparer les produits par :

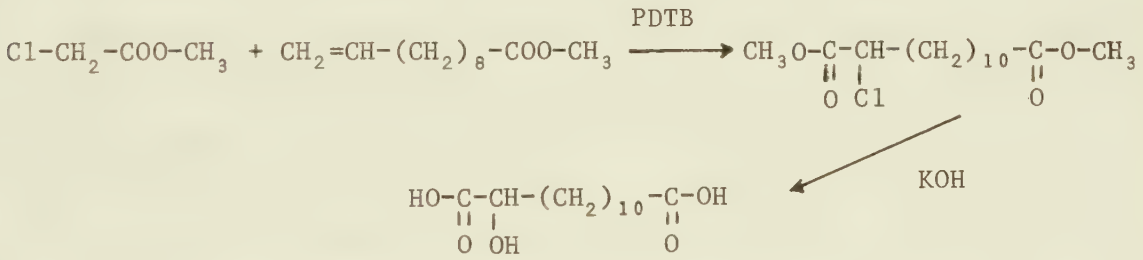
a) Synthèse cyanhydrique à partir d'aldéhydes (A)



Cette synthèse a été utilisée pour préparer l'acide dodécanoïque α-hydroxylé à partir de l'undécanal. Mais le rendement reste faible (14 %). De plus l'aldéhyde n'est pas toujours facile à obtenir (l'aldéhyde est inconnu). Pour les diacides il faut utiliser des aldéhydes ω-esters très difficiles à préparer.

b) Synthèse radicalaire de dérivés halogénés et substitution de l'hydrogène par un hydroxyle (B)

LEFORT et NIKISHIN (32) ont synthétisé ainsi l'acide hydroxy-2 tridécanedioïque-1,3:



Cette méthode a été appliquée à la synthèse des diacides et de l'acide (p-menthène-1 yl)-7 glycolique. Les rendements ne sont guère meilleurs que ceux de notre synthèse et, de plus, l'acide alcool obtenu est souillé d'acide éthylénique produit par des réactions d'élimination. Plusieurs recristallisations sont nécessaires pour obtenir les produits désirés avec un degré de pureté correct.

IV - DISCUSSION

Les résultats, comparés aux tableaux XII et XIII, de l'addition des dérivés siliciés et des autres méthodes de synthèse montrent que nos rendements sont meilleurs. D'autre part, nous obtenons toujours un produit pur par addition des dérivés siliciés tandis que d'autres méthodes donnent des mélanges de produits. Enfin, notre synthèse a le mérite de la simplicité : deux étapes seulement, produits de départ très facilement utilisables et peu onéreux.

Il semble donc que les additions radicalaires des dérivés siliciés de l'acide glycolique soit la meilleure voie de synthèse actuelle des acides α-hydroxylés et des diacides α-monohydroxylés.

CHAPITRE V

ADDITIONS À L'OCTÈNE-1
DE DÉRIVÉS SILICIÉS DE POLYACIDES HYDROXYLÉS

Une brève étude bibliographique nous a montré qu'on ne connaissait pas de méthode générale de synthèse des dérivés de monoalkylation de l'acide tartrique. De plus, seuls certains dérivés particuliers sont connus.

Pour préparer les acides alkyltartriques la synthèse par addition des organocadmiens sur les esters mésoxaliques semble la seule méthode convenable de préparation de ces dérivés (33). Mais l'acide mésoxalique est difficile à préparer.

Les substrats étudiés ont une structure $R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-COOH$ que l'on peut rapprocher de celle de l'acide lactique. Leur réactivité devrait s'en rapprocher. Comme ce sont des polyacides, la formation d'esters cycliques n'est pas envisageable. L'addition du dérivé silicié de ces produits peut aider à résoudre le problème de la synthèse de leurs dérivés d'alkylation.

I - RESULTATS

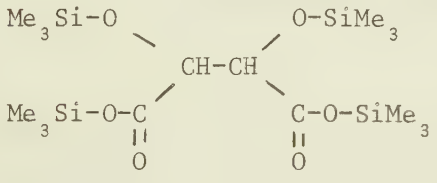
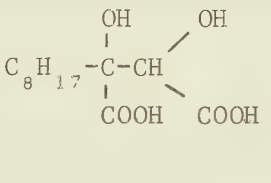
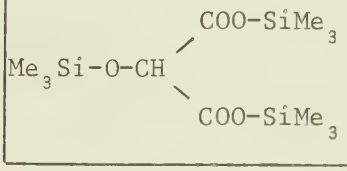
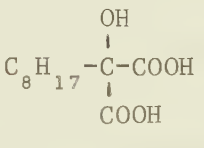
Les additions, effectuées dans le rapport 10/1/0,2, sont, comme dans les chapitres précédents, parfaitement sélectives. On ne rencontre pas d'autres produits que le produit attendu qui est identifié par R.M.N.

Pour l'acide octyltartronique une autre identification peut être effectuée. Il est en effet bien connu que les diacides de la série tartronique peuvent, par décarboxylation, donner les monoacides correspondants.

La décarboxylation du produit d'addition du dérivé tartronique donne bien l'acide α-hydroxydécanoïque précédemment obtenu.

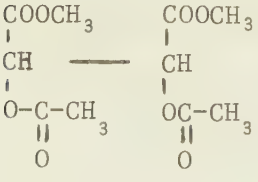
Les résultats sont exposés au tableau XIV.

Tableau XIV

Substrat	Produit obtenu après hydrolyse	Rendement
		13 %
		16 %

II - DISCUSSION

Les rendements en produit d'addition sont encore peu importants. Néanmoins la méthode de synthèse est intéressante car elle est simple et donne un produit absolument pur.

On peut aisément imaginer que si l'on avait envisagé, à la manière de OGIBIN (30), l'addition du diacétoxy diester de l'acide tartrique  , la présence de 12 hydrogènes en α des fonctions aurait

probablement entraîné la formation de produits d'addition secondaires. Il en aurait été de même pour le dérivé tartronique $CH_3-C(=O)-O-CH(COOCH_3)(COOCH_3)$

Il faut remarquer que nous n'avons pas trouvé dans la synthèse radicalaire de l'acide monooctyltartrique de produit correspondant à une diaddition.

D'autre part, on aurait pu penser que le radical formé dans la réaction du dérivé tartronique serait très stabilisé par la présence des deux groupes carboxyles et de l'hydroxyle sur le site réactif. Or il n'en est rien dans le cas du dérivé silicié. L'estérification par des groupes triméthylsilyles semble modifier, comme dans les additions de dérivés siliciés d'acides lactique et glycolique, la stabilité du radical formé et permettre à celui-ci de réagir.

On notera que, pour la préparation des acides du type $R-CH(OH)-COOH$, il est inutile d'additionner le dérivé tartronique et de décarboxyler l'adduit. Il est plus intéressant d'additionner simplement le dérivé silicié de l'acide glycolique.

L'addition des dérivés siliciés des acides tartroniques constitue donc une voie de synthèse très convenable des acides monoalkyltartriques et alkyltartroniques. Cette méthode semble pouvoir être généralisée à des dérivés siliciés d'autres acides-alcools.

DISCUSSION DE LA TROISIÈME PARTIE

Le lactide et le glycolide, comme les dérivés disiliciés des acides-alcools, s'additionnent aux alcènes avec des rendements convenables. Par contre, les additions des lactates et des glycolates de méthyle et d'éthyle échouent.

On peut se demander si cet échec n'est pas provoqué par la présence dans le substrat des fonctions alcool. Cette hypothèse est infirmée par le fait que le dérivé O-Silicié du lactate d'éthyle ne donne aucun produit d'addition, se comportant ainsi comme le lactate d'éthyle. Par contre, cette expérience met en lumière l'importance du rôle joué par le groupe $-COO-SiMe_3$ comme semblent le confirmer les premiers essais d'addition de l'acétate de triméthylsilyle dont les rendements sont très supérieurs à ceux obtenus avec l'acétate de méthyle.

Dans les dérivés siliciés des acides alcools il est possible que le groupe $O-SiMe_3$, grâce à son caractère moins électrodonneur que le groupe $O-CH_3$ (en raison de la possibilité de liaison $d\pi - p\pi$ entre les atomes d'oxygène et de silicium (34)), renforce le caractère globalement accepteur du groupement $-CO-O-SiMe_3$ par rapport à celui du groupe $CO-O-CH_3$. Cet effet a tendance à accentuer le caractère électroniquement déficitaire du radical formé sur le carbone en α et renforce son affinité pour les doubles liaisons. Mais cette hypothèse a besoin d'être étayée par l'étude d'autres esters siliciés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W.H. URRY, F.W. STACEY, E.S. HUYSER et O.O. JUVELAND
J. Amer. Chem. Soc. 76, 450, (1954).

(2) G.I. NIKISHIN, V.D. VOROB'EV et A.D. PETROV
Izvest. Akad. Nauk SSSR, 882, (1961).

(3) V.D. VOROB'EV et G.I. NIKISHIN
Izvest. Akad. Nauk. SSSR, 138, (1966).

(4) B. PASKOFF - thèse Bordeaux (1968).

(5) H. HANFORD US Patent, 2,433,844 et CA 42 : 2266, (1948).

(6) CH. McDONNEL - thèse Univ. Chicago (1955).

(7) B. DE JESO - thèse Bordeaux (1974).

(8) H. DIERY, S. RITTNER et G. SCHNEIDER
Tenside, 316, (1969).

(9) B. MAILLARD, M. CAZAUX et R. LALANDE
C.R. Acad. Sciences, 277, 711, (1973).

(10) B. MAILLARD - thèse Bordeaux (1971).

(11) A.D. PETROV, G.I. NIKISHIN et Y.N. OGIBIN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 131, 580, (1960).

(12) J.C. ALLEN, J.C. CADOGAN et D.H. HEY
J. Chem. Soc., 1918, (1965).

(13) G.I. NIKISHIN, Y.N. OGIBIN
Izvest. Akad. Nauk. SSSR., 1487, (1961).

(14) J. MOULINES - thèse Bordeaux (1967).

(15) D. ELAD et I. ROSENTHAL
Chem. Comm., 684, (1966).

(16) D. ELAD et I. ROSENTHAL
J. Org. Chem., 33, 805, (1968).

(17) B. MAILLARD, M. CAZAUX et R. LALANDE
Bull. Soc. Chim., 467, (1971).

(18) C.L. ALDRIGE, J.B. ZACHRY et E.A. HONTER
J. Amer. Chem. Soc., 27, 47, (1962).

(19) P. MARCHE et D. LEFORT
C.R. Acad. Sci., 269, 717, (1969).

(20) A. NAGASAKA, S. VUKINA et P. ODA
J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 58, 46, (1955).

(21) M. CAZAUX, B. MAILLARD et R. LALANDE
C.R. Acad. Sci., 275, 1133, (1972).

(22) G. NIKISHIN, Y. OGIBIN et A. PETROV
Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otdel. Khim. Nauk., 7, 1326, (1961).

(23) G. NIKISHIN, Y. OGIBIN,et A. PETROV
Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Otdel. Khim. Nauk., 8, 1487, (1962).

(24) J. MOULINES et R. LALANDE
Bull. Soc. Chim., 11, 2387, (1966).

(25) voir IIe Partie - Introduction.

(26) Ie Partie - Chapitre I.

(27) H.M. VOGEL
Synthesis Reviews., n° 3, (1970).

(28) REHGBERG et DIXON
J. Amer. Chem. Soc., 74, 1604, (1952).

(29) E.S. HUYSER
J. Org. Chem., 26, 3261, (1961).

(30) Y. OGIBIN et G. NIKISHIN
Angew. Chem., 76, 713 (1964).
a) Izvest. Akad. Nauk. SSSR.,Zh. Khim., 12,2221, (1965)
b) Zh. Org. Khim., 3, 257, (1957) et CA : 66, 115259 w.

(31) F. TATIBOUET et P. FREON
C.R. Acad. Sci., 250, 245, (1960).

(32) D. LEFORT, G. NIKISHIN, G. NEE et J. SORBA
Bull. Soc. Chim., Fr. 4613, (1968).

(33) P. FREON et F. TATIBOUET
C.R. Acad. Sci., 249, 1361, (1959).

(34) A. EGOROCHIN, G. DOMRACHEV, N. VYAZANKIN, S. KHORSHEV,
O. D'YACHKROVSKAYA et V. BYCHKOV
Izvest. Akad. Nauk. SSSR., - Serv. Khim., 1, 164, (1971).

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons étudié les additions radicalaires des dérivés siliciés de composés hydroxylés : alcools, diols et acides-alcools.

Par rapport aux alcools, l'utilisation des alcoxysilanes n'apporte pas d'amélioration très sensible du rendement en produits d'addition ; par contre, on observe une plus grande sélectivité de la réaction.

En effet, sauf dans le cas du méthoxytriméthylsilane, l'addition Anti-Kharasch n'intervient pas, peut-être par suite de l'encombrement stérique du groupe $-O-SiMe_3$. La proportion d'attaque en β reste du même ordre ; elle n'augmente que dans le seul cas des alcoxysilanes cycliques, vraisemblablement trop encombrés au niveau de la position α.

Les dérivés siliciés des diols permettent d'améliorer très nettement les rendements de l'addition, surtout par rapport aux α-glycols. Ce résultat est essentiellement dû à une meilleure miscibilité des espèces en réaction. Contrairement aux additions des diols et de leurs dérivés déjà étudiés, les additions des dérivés disiliciés sont parfaitement sélectives : l'addition Anti-Kharasch et les attaques en β sont supprimées.

Alors que les additions d'esters α-hydroxylés ne s'effectuent pas, celles du lactide, du glycolide et des dérivés disiliciés des acides-alcools donnent des adduits avec des rendements convenables. De plus, ces produits sont toujours exempts de dérivés type Anti-Kharasch.

Il faut souligner que le bloquage des fonctions hydroxyle par des groupes $O\text{-}SiMe_3$ a l'avantage de ne pas introduire dans le substrat de site supplémentaire d'attaque grâce à la non réactivité des hydrogènes des méthyles portés par le silicium.

Du point de vue synthétique, les alcoxysilanes n'apportent que peu d'amélioration par rapport aux alcools. Par contre, les additions des dérivés disiliciés de diols sont une excellente voie de synthèse des alcanediols. L'utilisation des dérivés siliciés des acides lactique et glycolique permet également la préparation d'acides α-hydroxylés dans de bien meilleures conditions que les autres modes de synthèse connus, même non radicalaires. On peut étendre cette méthode à la préparation des acides alkyltartriques, alkyltartroniques et à la synthèse des diacides α-monohydroxylés.

Les additions radicalaires peuvent aussi être utiles à la préparation de dérivés O-Siliciés. En effet, l'addition d'un dérivé silicié à un alcène donne de meilleurs résultats que la silylation de certains dérivés hydroxylés comportant des hydroxyles tertiaires d'un accès difficile aux agents de silylation.

Enfin, du point de vue de la connaissance des réactions radicalaires, nous avons mis en évidence le rôle important du groupe $COO\text{-}SiMe_3$ dans la réactivité des substrats siliciés. Il nous paraît intéressant par la suite de mettre à profit cet accroissement de réactivité, dû à la présence du silicium, pour réaliser l'addition radicalaire d'autres dérivés O-Siliciés.

PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES GENERALES

Nous nous limiterons à la présentation des appareils utilisés pour ce travail en précisant les conditions de leur utilisation sans décrire les techniques courantes utilisées au laboratoire.

I - CONSTANTES PHYSIQUES

Les points de fusion sont déterminés au banc chauffant de KOFLER.
Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées.
Les indices de réfraction sont pris au réfractomètre d'ABBE (CARL ZEISS)

II - CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

1) Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur des spectrographes Perkin-Elmer 137 Infracord et Perkin-Elmer 157 (4000-700 cm^{-1}).

Les produits liquides sont examinés en film liquide et les solides en dispersion dans le nujol.

2) Résonance magnétique nucléaire

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre Varian A 60-A, fonctionnant sur 60 M Hertz. Les déplacements chimiques sont mesurés directement

après vérification de la linéarité de balayage du champ.

Ils sont exprimés en δ ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne, ou dans le cas des produits siliciés par rapport au signal donné par les protons $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-SiMe_3$ de la molécule. Ce signal est en fait assez proche de celui du tétraméthylsilane, et l'introduction de ce dernier fausserait l'intégration du signal $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-SiMe_3$.

Le solvant employé est en général le tétrachlorure de carbone, mais dans le cas des polyacides insolubles dans les solvants usuels nous utilisons la pyridine bidistillée. La formation d'un complexe proche d'un sel de pyridinium permet la solubilisation de l'acide sans trop perturber le spectre.

III - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique nous a été très utile pour la vérification de la pureté des produits, leur identification, et le dosage des mélanges réactionnels.

Pour identifier les hydroxy-acides obtenus par addition aux produits de référence, nous avons transformé les adduits en esters par méthylation au diazométhane. Les temps de rétention des esters méthyliques ainsi préparés à partir des composés d'addition sont comparés en chromatographie à ceux des composés de référence. Tous ces produits sont ainsi identifiés par examen en CPV sur deux colonnes différentes.

Les dosages chromatographiques doivent, pour garder une précision convenable, être effectués en deux temps. On détermine tout d'abord les pourcentages approximatifs des divers constituants par mesure des surfaces relatives des pics, après triangulation sur le chromatogramme du mélange. On réalise ensuite un mélange synthétique des produits dont la composition sera la plus voisine possible du résultat approximatif trouvé. Avec le chromatogramme étalon ainsi réalisé, on déterminera les coefficients de réponse relatifs des divers produits, et on corrigera ainsi les résultats précédemment obtenus. Cette correction peut être considérée comme suffisante car les coefficients de réponse sont en général constants dans un domaine de concentration restreint : d'où l'obligation de préparer un mélange synthétique très voisin du résultat trouvé par approximation.

Pour notre travail nous avons utilisé les chromatographes Aerograph 1520 et 1400 équipés de détecteurs à ionisation de flamme.

Les colonnes utilisées sont présentées au tableau ci-dessous :

Phase stationnaire	L (M)	Support (Granulométrie MESH)	Imprégnation	Utilisation
Huile de diméthylsilicone	2	Chromosorb 80/100	10 %	Alcoxysilanes
Polyéthylène Glycol	2 et 4	Chromosorb 80/100	10 %	Dérivés siliciés d'acides alcools
Fluorosilicone	2	Chromosorb 80/100	5 %	Alcools et diols
Fluorosilicone	2	Aeropak	5 %	Alcools et diols
Succinate de diethylène glycol	2	Chromosorb 80/100	20 %	Dérivés siliciés de diols et d'acides alcools
Gomme de silicones	2	Aeropak	5 %	Alcools et alcoxysilanes

IV - SPECTROMETRIE DE MASSE

L'appareil est un spectrographe AEI MS 12.

V - ANALYSES CENTESIMALES

Les analyses élémentaires sont effectuées sur un appareil de microanalyse par combustion HEWLETT-PACKARD type CHN 185.

ADDITIONS RADICALAIRES

I - MISE EN OEUVRE DES REACTIONS

Les additions radicalaires peuvent être conduites suivant deux techniques générales :

1) Produits à point d'ébullition inférieur à la température de décomposition du peroxyde

On opère dans un autoclave où est introduit le mélange réactif substrat/alcène/peroxyde. L'autoclave est ensuite porté pendant six heures à la température de décomposition de l'amorceur.

2) Produits à point d'ébullition supérieur à la température de décomposition du peroxyde

Nous utilisons un ballon à trois tubulures avec réfrigérant, agitateur mécanique et ampoule à robinet. Nous y introduisons le substrat qui est porté à la température désirée. Dans le cas des produits siliciés hydrolysables, nous opérons sous atmosphère sèche.

Ensuite, on peut opérer de deux façons :

a) soit ajouter tout le carbure éthylénique puis, par petites fractions, le peroxyde.

b) soit ajouter goutte à goutte le mélange alcène-peroxyde préalablement préparé.

La seconde technique est préférable. En effet, nous avons vérifié, pour les additions que nous avons faites, que l'introduction du mélange peroxyde-alcène goutte à goutte donne de meilleurs résultats ; en effet, cette méthode permet de maintenir le rapport radical formé/oléfine le plus grand possible ce qui favorise l'addition par rapport à la télomérisation (voir généralités).

Après l'addition, on maintient le milieu réactionnel à la température de décomposition du peroxyde (140°) pendant 4 ou 7 heures selon les produits.

II - SEPARATION DES ADDUITS APRES REACTION

On distille d'abord les produits n'ayant pas réagi. Le résidu contenant le produit d'addition est ensuite traité de différentes façons.

1) Additions des dérivés siliciés

Le produit brut est fractionné sous vide pour séparer éventuellement les produits de transestérification du produit d'addition, qui est étudié en RMN, IR et dont la pureté est contrôlée en CPV.

Ensuite, on hydrolyse le produit distillé par dix fois son volume d'eau légèrement acidulée, au reflux pendant 1 heure.

Le produit hydroxylé ainsi obtenu est ensuite extrait, lavé, séché puis distillé ou recristallisé.

2) Additions des lactates de méthyle ou d'éthyle à l'octène-1

Le produit brut d'addition est mélangé dans une ampoule à décanter avec deux volumes d'eau et deux volumes d'éther. La phase aqueuse fournit les produits de transestérification et les déhydrodimères séparés ensuite par distillation.

La phase éthérée donne les esters d'addition qui sont redistillés.

3) Additions du lactide et du glycolide à l'octène-1

Le produit brut est saponifié par un léger excès de soude aqueuse pendant 4 heures. On acidifie et on extrait à l'éther les hydroxy acides d'addition. La phase éthérée est lavée, séchée puis les produits sont distillés ou recristallisés.

CHAPITRE I

MATIÈRES PREMIÈRES

Un très petit nombre de produits de départ, substrats ou alcènes, sont des produits commerciaux. Ils sont en général redistillés.

La plupart ont été préparés selon des méthodes de synthèse déjà décrites dans la littérature. Nous nous contenterons de citer ces méthodes et de décrire brièvement les caractéristiques physiques et spectrales des produits ainsi obtenus.

A : ADDENDUMS

I - DERIVES SILICIES

Les addendums siliciés peuvent être facilement préparés à partir des alcools, des diols, ou des acides alcools dont ils dérivent, par les méthodes déjà exposées dans la partie théorique.

Tous les produits hydroxylés de départ sont commerciaux. Nous les avons redistillés. Il faut qu'ils soient parfaitement anhydres pour ne pas abaisser le rendement de la réaction. L'eau donne en effet de l'hexaméthyldisiloxanne que l'on risque retrouver dans les produits siliciés.

D'autre part, la silylation doit être la plus totale possible car les alcoxysilanes forment, en général, avec les alcools dont ils dérivent des azéotropes, comme l'ont montré les travaux de SAUER (1). La fraction azéotropique, peut néanmoins être recyclée.

Un autre impératif très important de la synthèse des dérivés siliciés, doit être souligné. L'addendum ne doit pas contenir, même à l'état de traces, des produits susceptibles de perturber les réactions radicalaires. Cette précaution est surtout dirigée contre les chlorhydrates d'amines tertiaires qui se forment lors de la silylation des dérivés hydroxylés par le triméthylchlorosilane en présence de pyridine ou de triéthylamine. Au début de notre travail, nous avons utilisé cette méthode de synthèse, mais dès l'addition du peroxyde, le milieu réactionnel noircissait et on n'obtenait pas de produit d'addition. Cet échec a été attribué aux produits azotés qui même à l'état de traces sont bien connus pour donner des radicaux stables, ce qui peut bloquer le processus radicalaire.

En effet, si on prépare les alcoxysilanes par une méthode permettant de ne pas introduire ces traces d'amines on constate que ces anomalies sont supprimées.

Nous avons donc écarté cette méthode de synthèse pour nous intéresser aux suivantes :

A - Silylation des dérivés hydroxylés par l'hexaméthyldisilazane (HMDS)

C'est la méthode que nous avons employée généralement. On ajoute goutte à goutte l'HMDS sur le produit à silyler. Dans le cas de produits solides, on opère en solution dans l'éther. L'ammoniac produit peut être très facilement éliminé par chauffage et ne laisse aucune impureté dans le milieu. LANGER, CONNEL et WENDER (2) ont ainsi préparé de nombreux alcoxysilanes.

L'hexaméthyldisilazane a été préparé selon (2) par action de NH_3 gazeux sur le Me_3SiCl en solution dans l'éther de pétrole.

Rdt = 58 % Eb = 125,5° n_D^{20} = 1,4081

B - Silylation des dérivés sodés par le triméthylchlorosilane

Ce mode de préparation bien connu (2) (3) (4) a été utilisé seulement dans des cas particuliers :

- tout d'abord, lorsque l'alcoxysilane préparé ne peut être facilement séparé de l'hexaméthyldisilazane à cause de la proximité des points d'ébullition.

- ensuite dans le cas d'acides alcools dont le dérivé sodé facilement obtenu sec donne de meilleurs rendements lors de la silylation.

Le triméthylchlorosilane réagit sur le dérivé sodé en suspension dans l'éther. On porte au reflux en fin de réaction.

Ces deux méthodes nous ont permis de préparer les dérivés suivants :

1) Alcoxysilanes

- *méthoxytriméthylsilane*

Eb = 57° n_D^{20} = 1,3676 Rdt = 60 % (A)

litt. (1) Eb = 57° n_D^{20} = 1,3678

- spectre RMN dans CCl_4 :

$CH_3-O-SiMe_3$
a b

a : singulet à 3,3 ppm : 3 protons
b : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.

- éthoxytriméthylsilane

Eb = 77° n_D^{20} = 1,3743 Rdt = 76,5 % (B)

litt. (1) Eb = 77° n_D^{20} = 1,3743

- spectre RMN dans CCl_4 :

$CH_3-CH_2-O-SiMe_3$
a b c

a : triplet à 1,1 ppm : 3 protons
b : quadruplet à 3,6 ppm : 2 protons
c : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.

- isopropoxytriméthylsilane

Eb = 87,5° n_D^{20} = 1,3858 Rdt = 74 % (A)

litt. (5) Eb = 87,5° n_D^{20} = 1,3858

- spectre RMN dans CCl_4 :

$CH_3-CH(CH_3)-O-SiMe_3$
a b c

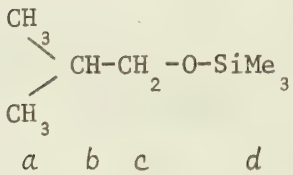
a : doublet à 1,05 ppm : 6 protons
b : multiplet à 3,95 ppm : 1 proton
c : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.

- isobutoxytriméthylsilane

Eb = 115° n_D^{20} = 1,3883 Rdt = 58 % (A)

litt. (2) Eb = 115° n_D^{20} = 1,3883

- spectre RMN dans CCl_4 :



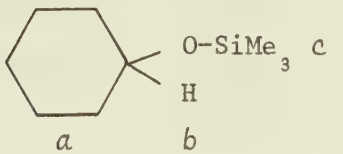
a : doublet à 0,8 ppm : 6 protons
b : multiplet à 1,6 ppm : 1 proton
c : doublet à 3,2 ppm : 2 protons
d : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.

- cyclohexyloxytriméthylsilane

Eb_{25} = 87° n_D^{20} = 1,4286 Rdt = 59 % (A)

litt. (6) n_D^{20} = 1,4289

- spectre RMN dans CCl_4 :

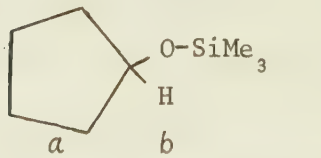


a : massif entre 1 et 1,9 ppm : 10 protons
b : massif entre 3,3 et 3,8 ppm : 1 proton
c : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.

- cyclopentyloxytriméthylsilane

Eb_{25} = 83° n_D = 1,4232 Rdt = 48 % (A)

- spectre RMN dans CCl_4 :



a : massif entre 1 et 1,9 ppm : 8 protons
b : massif entre 3,4 et 3,8 ppm : 1 proton
c : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.

2) Dérivés siliciés des diols

- bis(triméthylsiloxy)-1,2-éthane

Eb_{25} = 75° n_D^{20} = 1,4028 Rdt = 80 % (A)

litt. (2) n_D^{20} = 1,4031

- spectre RMN dans CCl_4 :

$Me_3Si-O-CH_2-CH_2-O-SiMe_3$
a b b a

a : singulet à 0 ppm (référence) : 18 protons
b : singulet à 3,55 ppm : 4 protons.

- bis(triméthylsiloxy)-1,3-propane

Eb_{25} = 85° n_D^{20} = 1,4031 Rdt = 61 % (A)

litt. (7) n_D^{20} = 1,4034

- spectre RMN dans CCl_4 :

$Me_3Si-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-SiMe_3$
a b c b a

a : singulet à 0 ppm (référence) : 18 protons
b : triplet à 3,55 ppm : 4 protons
c : quintuplet à 1,55 ppm : 2 protons.

- bis(triméthylsiloxy)-1,4-butane

Eb_{25} = 96° n_D^{20} = 1,4124 Rdt = 63 % (A)

litt. (8) n_D^{22} = 1,4096

- spectre RMN dans CCl_4 :

$Me_3Si-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-SiMe_3$

a b c c b a

a : singulet à 0 ppm (référence) : 18 protons
b : triplet à 3,5 ppm : 4 protons
c : multiplet à 1,45 ppm : 4 protons.

- bis(triméthylsiloxy)-2,3 butane

Eb_{25} = 80° n_D^{20} = 1,4058 Rdt = 68 % (A)

litt. (9) n_D^{20} = 1,4060

- spectre RMN dans CCl_4 :

$Me_3Si-O-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O-SiMe_3$

a b a

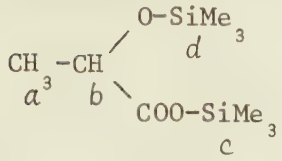
a : singulet à 0 ppm (référence) : 18 protons
b : multiplet à 3,5 ppm : 2 protons
c : doublet à 1,05 ppm : 6 protons.
* : Les raies correspondant aux protons b et c sont dédoublées par la présence de plusieurs formes isomères.

3) Dérivés siliciés d'acides alcools

- triméthylsiloxy-2 propionate de triméthylsilyle

Eb_{25} = 94° n_D^{20} = 1,4063 Rdt = 67 % (A)

- spectre RMN dans CCl_4 :

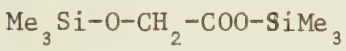


a : doublet à 1,80 ppm : 3 protons
b : qadruplet à 4,9 ppm : 1 proton
c : singulet à 0,15 : 9 protons
d : signal à 0 ppm (référence) : 9 protons.

- triméthylsiloxyacétate de triméthylsilyle

Eb_{20} = 90° n_D^{20} = 1,4128 Rdt = 72 % (A)

- spectre RMN dans CCl_4 :



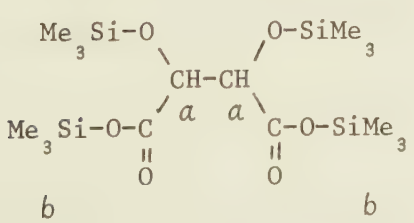
a : singulet à 0 ppm (référence) 9 protons
b : singulet à 3,95 ppm : 2 protons
c : singulet à 0,15 ppm : 9 protons.

- bis(triméthylsiloxy)-2,3 succinate de triméthylsilyle

$Eb_{0,20}$ = 101° n_D^{20} = 1,4296 Rdt = 84 % (B)

litt. (10) n_D^{20} = 1,4295

- spectre RMN dans CCl_4 :

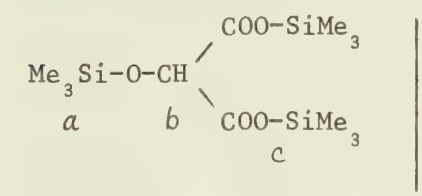


a : singulet à 4,45 ppm : 2 protons
b : singulet à 0,15 ppm : 18 protons
c : singulet à 0 ppm (référence) 18 protons.

- *triméthylsiloxymalonate de triméthylsilyle*

$Eb_{0,15} = 76°$ $n_D^{20} = 1,4210$ Rdt = 64 % (A)

- *spectre RMN dans CCl_4 :*



a : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons
b : singulet à 4,25 ppm : 1 proton
c : singulet à 0,15 ppm : 18 protons.

II - AUTRES ADDENDUMS

- Esters de l'acide lactique

- produits commerciaux

- *lactate de méthyle*

$Eb_{25} = 57°$ $n_D^{20} = 1,4140$

- *lactate d'éthyle*

$Eb_{25} = 64°$ $n_D^{20} = 1,4143$

- Esters de l'acide glycolique

- On les prépare par estérification de l'acide par le méthanol ou l'éthanol en présence de HCl concentré.

- *glycolate de méthyle*

$Eb_{25} = 68°$ $n_D^{20} = 1,4214$

- *glycolate d'éthyle*

$Eb_{25} = 74°$ $n_D^{20} = 1,4217$

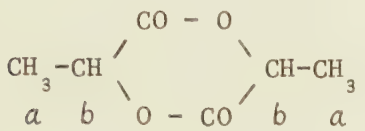
Lactide

- Déshydratation de l'acide lactique : méthode décrite par CAROTHERS et coll. (11).

Eb = 94,5° F = 126° Rdt = 68 %

litt. (11) F = 108°

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a : doublet à 2,10 ppm : 6 protons
b : quadruplet à 5,92 ppm : 2 protons.

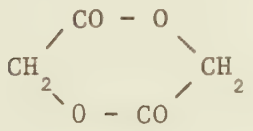
Glycolide

- La méthode simple utilisée pour le lactide n'est pas applicable à la préparation du glycolide. Nous l'avons préparé par distillation sèche du chloroacétate de sodium, selon ANDREAS et SOWADA (14).

$Eb_{0,1}$ = 92° F = 82° (alcool) Rdt = 71 %

litt. (12) F = 83°

- spectre de RMN dans CCl_4 :



1 singulet à 5,04 ppm

B : ALCENES

I - ALCENES

- *Octène-1*

- produit commercial

$Eb_{760} = 123°$ $\quad n_D^{20} = 1,4096$

- *Décène-1*

- produit commercial

$Eb_{25} = 82°$ $\quad n_D^{20} = 1,4215$

- *β-pinène*

- produit obtenu au laboratoire par distillation de fractions déjà enrichies d'essence de térébenthine.

$Eb_{15} = 55°$ $\quad n_D^{20} = 1,4778$

II - ESTERS ETHYLENIQUES

- *Undécène-10 oate de méthyle*

- estérification de l'acide undécylénique commercial redistillé par le méthanol en présence de HCl.

$Eb_{0,15} = 80°$ $\quad n_D^{20} = 1,4405$ $\quad Rdt = 81\ \%$

- *spectre RMN dans CCl_4 :*

$CH_2=CH-(CH_2)_8-COO-CH_3$

a b c d

a : multiplet 4,85-5,15 ppm : 2 protons
b : multiplet 5,2-6,2 ppm : 1 proton
c : massif 0,9-2 ppm : 16 protons
d : singulet 3,5 ppm : 3 protons.

- *Undécène-10 oate de triméthylsilyle*

- silylation de l'acide undécène-10 oïque selon la méthode (A) décrite précédemment.

$Eb_{0,5} = 90\text{-}2°$ $\quad n_D^{20} = 1,4364$ $\quad Rdt = 67\ \%$ (A)

litt. (13) $\quad n_D^{20} = 1,4364$

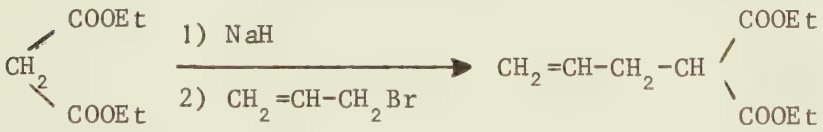
- *spectre RMN dans* CCl_4 :

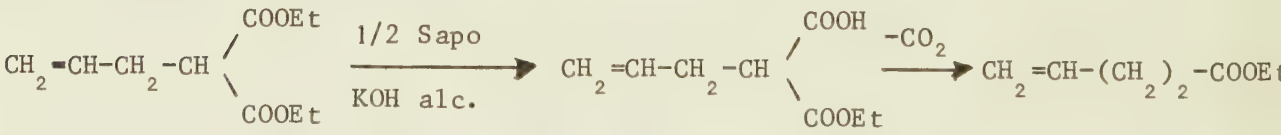
$CH_2=CH-(CH_2)_8-COO-SiMe_3$
$\quad a \quad b \quad c \quad\quad d$

a : multiplet 4,5-4,9 ppm : 2 protons
b : multiplet 5,2-5,9 ppm : 1 proton
c : massif 1,05-2,2 ppm : 16 protons
d : singulet 0 ppm (référence) : 9 protons.

- *Pentène-4 oate d'éthyle*

- le pentène-4 oate d'éthyle a été préparé par synthèse malonique.





En nous inspirant des diverses synthèses maloniques de la littérature nous avons mis au point un mode opératoire satisfaisant pour de grandes quantités de produit.

Tous les intermédiaires de synthèse sont isolés et leur structure vérifiée par RMN.

Nous obtenons le pentène-4 oate d'éthyle :

$Eb_{25} = 70°$ $\quad n_D^{20} = 1,4184$ $\quad Rdt = 56\ \%$

- spectre RMN dans le CCl_4 :

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3$
a b c d e f

a : multiplet 4,8-5,2 ppm : 2 protons
b : multiplet 5,4-6,1 ppm : 1 proton
c et d : massif 2,2-2,7 ppm : 4 protons
e : quadruplet à 4,1 ppm : 2 protons
f : triplet à 1,2 ppm : 3 protons.

- Pentène-4 oate de triméthylsilyle

- nous saponifions l'ester éthylique déjà préparé. L'acide ainsi obtenu est traité par l'HMDS (A).

Eb_{30} = 115-6° n_D^{20} = 1,4201 Rdt = 64 % (A)

litt. (14) n_D^{20} = 1,4203

- spectre RMN dans CCl_4 :

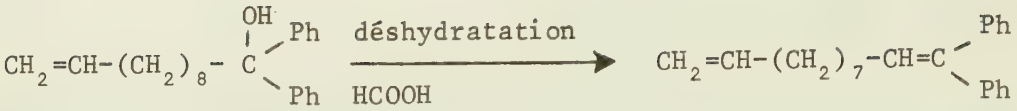
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COO-SiMe_3$
a b c d e

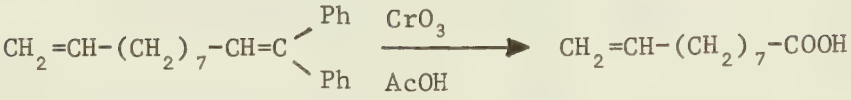
a : multiplet 4,5-5,95 ppm : 2 protons
b : multiplet 5,1-5,9 ppm : 1 proton
c et d : massif 1,9-2,15 ppm : 4 protons
e : singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.

- Décène-9 oate de triméthylsilyle

- l'acide décène-9 oïque est obtenu par la méthode de dégradation de BARBIER-WEILAND, à partir de l'undécylénate d'éthyle.

$$CH_2=CH-(CH_2)_8-COOEt \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ Ph\ Mg\ Br} CH_2=CH-(CH_2)_8-C(OH)(Ph)(Ph)$$



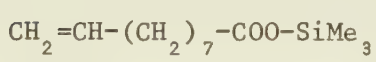


BLACK et WEEDON ont décrit un mode opératoire dont nous nous sommes inspirés.

Après avoir vérifié en RMN la structure des intermédiaires de synthèse nous obtenons le décène-9 oate de triméthylsilyle.

$Eb_{0,25} = 84°$ $\quad n_D^{20} = 1,4348$ $\quad Rdt : 37\ \%$

- *spectre de RMN dans le* CCl_4 :



a : *multiplet 4,55-4,95 : 2 protons*
b : *multiplet 5,25-5,95 : 1 proton*
c : *massif 0,95-2,15 : 14 protons*
d : *singulet à 0 ppm (référence) : 9 protons.*

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DES PRODUITS DE RÉFÉRENCE

La plupart des adduits ont été identifiés par comparaison à des échantillons de référence. C'est la synthèse de ces composés que nous exposerons brièvement ici, et nous décrirons leurs caractéristiques physiques et spectrales.

Les spectres de RMN sont décrits de façon succinte (déplacement chimique des signaux, multiplicité et intégration). Les constantes de couplage n'ont pas été mesurées : ces spectres ne sont en effet qu'une confirmation par RMN de l'identité du produit, et non une étude spectrale.

Nous n'avons pas effectué les analyses centésimales des dérivés siliciés; l'expérience nous a montré que, ces produits n'étant pas stables, les analyses effectuées ne donnaient pas de résultats significatifs. Pour ces produits nous nous sommes contenté de leurs spectres de RMN, des analyses centésimales du produit hydroxylé correspondant, et de l'absence de bandes OH dans leurs spectres IR.

A : PRODUITS DE REFERENCE POUR L'ADDITION DES ALCOXYSILANES

I - ALCOOLS ET ALCOXYTRIMETHYLSILANES

Les alcools correspondant aux produits d'addition attendus sont rarement des produits commerciaux. Nous en avons préparé la majeure partie par des méthodes classiques de synthèse.

Les alcoxytriméthylsilanes sont préparés par silylation des alcools correspondants. Outre les deux méthodes (A) et (B) décrites pour la synthèse des addendums, nous avons utilisé pour certains alcools tertiaires difficiles à silyler le système Me_3Si Cl/Mg/HMPT selon (16) (méthode C).

1) Nonanol-1

- produit commercial

$Eb_{15} = 118°$ $\quad n_D^{20} = 1,4333$

- *triméthylsiloxy-1 nonane*

$Eb_{0,2} = 60°$ $\quad n_D^{20} = 1,4190$ $\quad Rdt = 90\ \%$ (A)

litt. (17) $Eb_{70} = 230°$ $\quad n_D^{20} = 1,4191$

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :

$C_8H_{17}-CH_2-O-SiMe_3$

a *b* *c*

a : massif 0,7-1,5 ppm : 17 protons
b : triplet à 3,5 ppm : 2 protons
c : singulet à 0 ppm : 9 protons.

2) Méthyl-2 octanol-1

- réduction à Li Al H_4 selon la méthode habituelle de l'acide méthyl-2 octanoïque, préparé par alkylation du méthyl malonate de diethyle par le bromo-1 hexane.

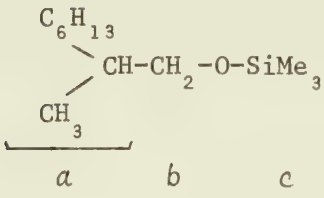
Eb_{15} = 100-2° n_D^{20} = 1,4224 Rdt = 83 %

litt. (18) Eb_{15} = 98-99°

- méthyl-2 triméthylsiloxy-1 octane

$Eb_{0,2}$ = 58-60° n_D^{20} = 1,4201 Rdt = 87 % (A)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a : massif 0,7-1,5 ppm : 17 protons (doublet à 0,85 ppm)
b : doublet à 3,35 ppm : 2 protons
c : singulet à 0 ppm : 9 protons.

3) Décanol-2

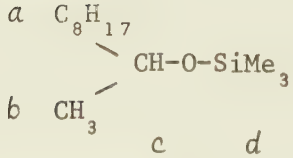
- réduction à Li Al H_4 de la décanone-2

Eb_{20} = 125° n_D^{20} = 1,4351

- triméthylsiloxy-2 décane

$Eb_{0,2}$ = 64° n_D^{20} = 1,4210 Rdt = 88 % (A)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a : massif 0,7-1,4 ppm : } 20 protons
b : doublet à 1,0 ppm : }
c : multiplet à 3,7 ppm : 1 proton
d : singulet à 0 ppm : 9 protons

4) Méthyl-3 nonanol-2

- addition du magnésien du bromo-2 octane sur l'éthanal selon (19).

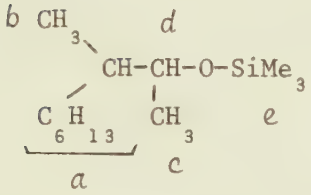
Eb_{15} = 95° n_D^{20} = 1,4265 Rdt = 41 %

litt. (19) Eb_{13} = 91° n_D^{20} = 1,4250

- méthyl-3 triméthylsiloxy-2 nonane

$Eb_{0,2}$ = 60-2° n_D^{20} = 1,4231 Rdt = 86 % (A)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a : massif 0,7-1,5 ppm :
b : doublet à 0,95 ppm :
c : doublet à 1,05 ppm :
} 20 protons

d : multiplet à 3,65 ppm : 1 proton

e : singulet à 0 ppm : 9 protons

* : les signaux donnés par les protons b, c, d sont dédoublés par suite de la présence de deux diastéréoisomères.

5) Décanol-1

- produit commercial

Eb_{20} = 131° n_D^{20} = 1,4372

- triméthylsiloxy-1 décane

$Eb_{0,25}$ = 70° n_D^{20} = 1,4231 Rdt = 89 % (A)

litt. (17) Eb_5 = 104° n_D^{20} = 1,4228

- spectre de RMN dans CCl_4 :

C_9H_{19}-CH_2-O-$SiMe_3$
a *b* *c*

a : massif 0,7-1,4 ppm : 19 protons
b : triplet à 3,45 ppm : 2 protons
c : singulet à 0 ppm : 9 protons.

6) Méthyl-2 décanol-2

- addition du magnésien du bromo-1 octane sur l'acétone selon (20)

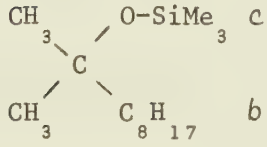
$Eb_{0,2}$ = 66° n_D^{20} = 1,4375 Rdt = 67 %

litt. (20) Eb_1 = 81-82°

- méthyl-2 triméthylsiloxy-2 décane

$Eb_{0,2}$ = 70° n_D^{20} = 1,4321 Rdt = 86 % (A)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



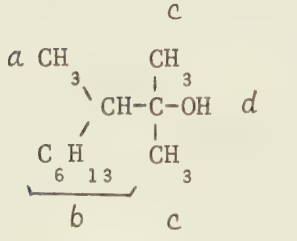
a : singulet à 1,15 ppm :
b : massif 0,8-1,6 ppm :
} 23 protons
c : singulet à 0 ppm : 9 protons

7) Diméthyl-2,3 nonanol-2

- addition du magnésien du bromo-2 octane sur l'acétone, à froid (-5°).

$Eb_{0,2}$ = 64° n_D^{20} = 1,4531 Rdt = 36 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :



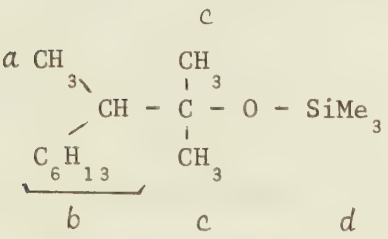
a : doublet à 0,95 ppm :
b : massif 0,75-1,55 ppm :
c : singulet à 1,2 ppm :
} 23 protons
d : hydroxyle : 1 proton.

- analyse $C_{11}H_{24}O$: C % = Calc.: 76,74 - tr. : 76,31
H % = Calc.: 13,95 - tr. : 14,04

- *diméthyl-2,3 triméthylsiloxy-2 nonane*

$Eb_{0,2}$ = 81° n_D^{20} = 1,4283 Rdt = 77 % (C)

- *spectre RMN dans* CCl_4 :



a : doublet à 0,9 ppm :
b : massif 0,7-1,5 ppm : } *23 protons*
c : singulet à 1,10 ppm :
d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

8) Undécanol-2

- réduction à Li Al H_4 de l'undécanone-2.

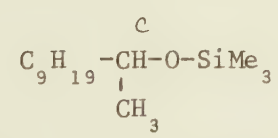
$Eb_{0,25}$ = 74° n_D^{20} = 1,4369

- *triméthylsiloxy-2 undécane*

$Eb_{0,2}$ = 74° n_D^{20} = 1,4324 Rdt = 82 % (A)

litt. (21) n_D^{20} = 1,4322

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :



a : massif 0,7-1,4 ppm : } *22 protons*
b : doublet à 1,0 ppm :
c : multiplet à 3,70 ppm : 1 proton
d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

9) Méthyl-2-undécanol-3

- addition du magnésien du bromo-1 octane sur l'isobutanal selon (22).

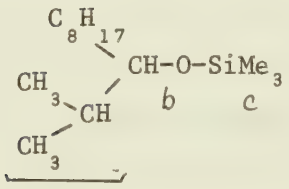
$Eb_{0,2}$ = 73° n_D^{20} = 1,4380 Rdt = 62 %

litt. (23) Eb_{26} = 135°

- méthyl-2 triméthylsiloxy-3 undécane

$Eb_{0,2} = 90°$ $n_D^{20} = 1,4312$ Rdt = 90 % (C)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a : massif 0,7-1,4 ppm comprenant un doublet (isopropyle) : 24 protons
b : multiplet à 3,35 ppm : 1 proton
c : singulet à 0 ppm : 9 protons.

10) Diméthyl-2,4 décanol-3

- Addition du magnésien du bromo-2 octane sur l'isobutanal selon (22).

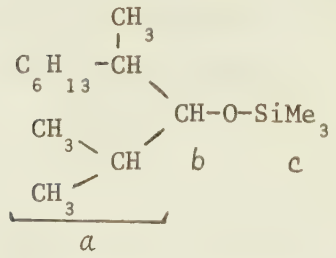
$Eb_{0,2} = 71°$ $n_D^{20} = 1,4437$ Rdt = 38 %

litt. (22) $Eb_{0,15} = 65°$ $n_D^{20} = 1,4435$

- diméthyl-2,4 triméthylsiloxy-3 décane

$Eb_{0,2} = 88°$ $n_D^{20} = 1,4374$ Rdt = 88 % (C)

- spectre de RMN dans CCl_4 :

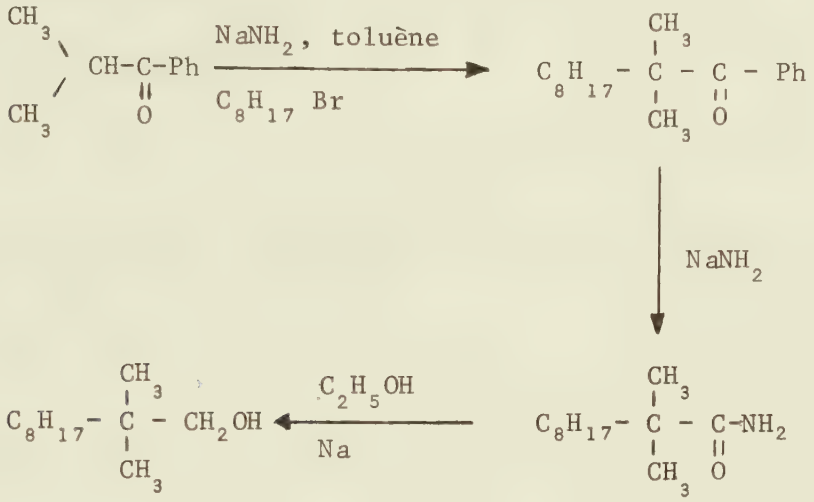


a : massif 0,7-1,45 ppm contenant deux doublets distincts : 24 protons
b : multiplet à 3,35 ppm : 1 proton
c : singulet à 0 ppm : 9 protons.

11) Diméthyl-2,2 décanol-1

- il est préparé à partir de l'amide correspondant par réduction de BOUVEAULT et BLANC (24). L'amide est obtenu par synthèse à

partir de la méthode de BUU-HOI et CAGNIANT (25). La synthèse est schématisée par les réactions suivantes à partir de l'isopropylphénylcétone.



Les divers composés obtenus ont les caractéristiques suivantes :

- *(diméthyl-1,1 nonyl) phényl cétone :*

$Eb_{0,1}$ = 110° n_D^{20} = 1,4954 Rdt = 80 %

litt. (26) Eb_{18} = 195-7°

- *diméthyl-2,2 décanamide :*

F = 92°

litt. (22) F = 92°

- *diméthyl-2,2 décanol-1 :*

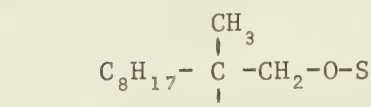
$Eb_{0,15}$ = 72° n_D^{20} = 1,4433

litt. (27) Eb_{19} = 134°

- *diméthyl-2,2 triméthylsiloxy-1 décane*

$Eb_{0,2}$ = 96° n_D^{20} = 1,4338 Rdt = 83 % (C)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a b c d

a : massif 0,7-1,5 ppm : } 23 protons
b : singulet à 0,80 ppm : }
c : singulet à 3,20 ppm : 2 protons
d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

12) Octyl-1 cyclohexanol

- addition du magnésien du bromo-1 octane sur la cyclohexanone selon la méthode habituelle (28).

$Eb_{0,2}$ = 108-110° n_D^{20} = 1,4664 Rdt = 62 %

litt. (28) $Eb_{0,2}$ = 109,5° n_D^{20} = 1,4661

Analyse $C_{14}H_{28}O$: C % = Calc. : 79,28 - tr. : 79,36
H % = Calc. : 13,21 - tr. : 13,29

13) (Méthyl-1 heptyl)-1 cyclohexanol

- addition du magnésien du bromo-2 octane sur la cyclohexanone à -5°.

$Eb_{0,2}$ = 105° n_D^{20} = 1,4581 Rdt = 38 %

Analyse $C_{14}H_{28}O$: C % = Calc. : 79,28 - tr. : 78,96
H % = Calc. : 13,21 - tr. : 13,17

14) Octyl-2 cyclohexanol

- 1'octyl-2 cyclohexanone, obtenue par addition radicalaire de la cyclohexanone à 1'octène-1 selon (29), est réduite à Li Al H_4 selon la méthode classique.

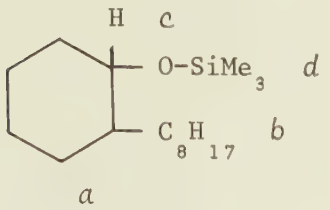
$Eb_{0,1}$ = 95° n_D^{20} = 1,4590 Rdt = 32 %

litt. (29) $Eb_{0,03}$ = 81-82° n_D^{20} = 1,4583

- octyl-2 triméthylsiloxy-1 cyclohexane

$Eb_{0,2}$ = 98° n_D^{20} = 1,4430 Rdt = 80 % (C)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a (protons du cycle)+b : massif 0,7-1,9 ppm : 26 protons
c : multiplet à 3,05 ppm : 1 proton
d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

15) Octyl-1 cyclopentanol

- addition du magnésien du bromo-1 octane sur la cyclopentanone selon (30).

$Eb_{0,2}$ = 97° n_D^{20} = 1,4607 Rdt = 40 %

litt. (30) Eb_9 = 135,5° n_D^{20} = 1,4581

Analyse $C_{13}H_{26}O$: C % = Calc. : 78,78 - tr. : 78,84
H % = Calc. : 13,18 - tr. : 13,22

16) (Méthyl-1 heptyl)-1 cyclopentanol

- addition du magnésien du bromo-2 octane sur la cyclopentanone.

$Eb_{0,2}$ = 95° n_D^{20} = 1,4505 Rdt = 28 %

Analyse $C_{13}H_{26}O$: C % = Calc. : 78,78 - tr. : 78,62
H % = Calc. : 13,18 - tr. : 13,04

17) Octyl-2 cyclopentanol

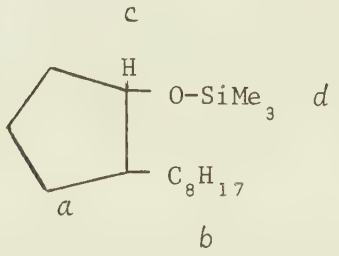
- l'octyl-2 cyclopentanone, obtenue par addition radicalaire de la cyclopentanone à l'octène-1 (31), est réduit par Li Al H_4.

$Eb_{0,2}$ = 93° n_D^{20} = 1,4549 Rdt = 29 %

- octyl-2 triméthylsiloxy-1 cyclopentane

$Eb_{0,2}$ = 97° n_D^{20} = 1,4411 Rdt = 83 % (C)

- spectre de RMN dans CCl_4 :

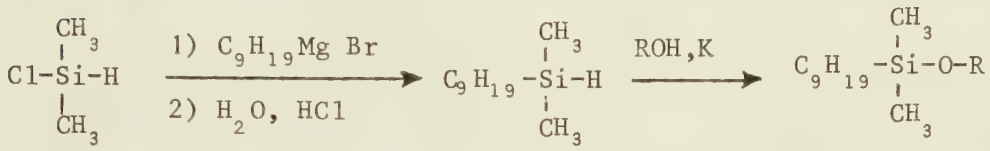


a (protons du cycle) + b :
massif 0,7-1,95 ppm : 26 protons
c : multiplet à 3,0 ppm : 1 proton
d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

II - ALCOXYDIMETHYLNONYLSILANES

Les alcoxydiméthylnonylsilanes sont tous préparés par alcoolyse en présence de potassium du diméthylnonylsilane.

Ce dernier est préparé par action du bromure de nonylmagnésium sur le diméthylchlorosilane.



- *diméthylnonylsilane :*

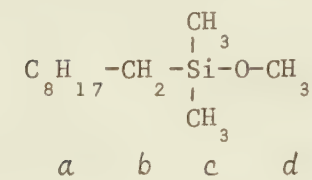
Eb_{25} = 108° n_D^{20} = 1,4288 Rdt = 51 %

L'alcoolyse de ce produit en présence de potassium donne les alcoxydiméthylnonylsilanes suivants :

1) Méthoxynonyldiméthylsilane

$Eb_{0,2}$ = 70° n_D^{20} = 1,4311 Rdt = 28 %

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :

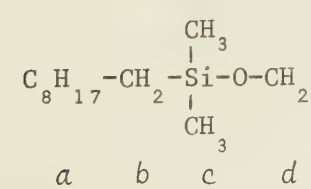


a : *massif 0,70-1,45 ppm :*
b : *triplet mal résolu à 0,5 ppm :* } 19 prt
c : *singulet à 0 ppm : 6 protons*
d : *singulet à 3,45 ppm : 3 protons.*

2) Ethoxynonyldiméthylsilane

$Eb_{0,2}$ = 80° n_D^{20} = 1,4271 Rdt = 27 %

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :

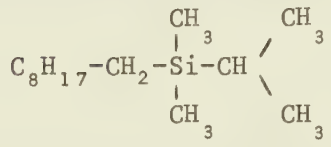


a : *massif 0,6-1,5 ppm :*
b : *triplet mal résolu à 0,5 ppm :*
e : *triplet à 1,1 ppm :* } 22 prt
c : *singulet à 0 ppm : 6 protons*
d : *quadruplet à 3,55 ppm : 2 protons.*

3) Isoproxynonyldiméthylsilane

$Eb_{0,2}$ = 96° n_D^{20} = 1,4290 Rdt = 11 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :

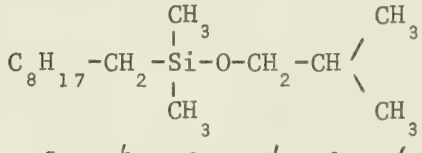


a : massif 0,6-1,5 ppm :
b : triplet mal résolu à 0,5 ppm :
e : doublet à 0,95 ppm :
} 25 protons
c : singulet à 0 ppm : 6 protons
d : multiplet à 3,95 ppm : 1 proton.

4) Isobutoxynonyldiméthylsilane

$Eb_{0,2}$ = 98° n_D^{20} = 1,4298 Rdt = 28 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :

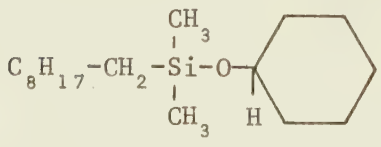


a + e : massif 0,7-1,5 ppm :
b : triplet mal résolu à 0,5 ppm :
f : doublet à 0,85 ppm :
} 26 prts
c : singulet à 0 ppm : 6 protons
d : doublet à 3,35 ppm : 2 protons.

5) Cyclohexyloxynonyldiméthylsilane

$Eb_{0,2}$ = 116° n_D^{20} = 1,4469 Rdt = 8 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :

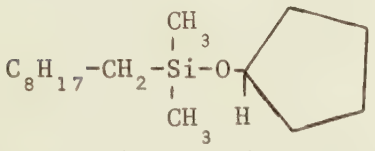


a + e : massif 0,7-1,5 ppm :
b : triplet mal résolu à 0,5 ppm :
} 29 protons
c : singulet à 0 ppm : 6 protons
d : multiplet à 3,55 ppm : 1 proton.

6) Cyclopentyloxynonyldiméthylsilane

$Eb_{0,2}$ = 112° n_D^{20} = 1,4401 Rdt = 7 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a b c d e

a + e : massif 0,7-1,5 ppm :
b : triplet mal résolu à 0,5 ppm :
} 27 prts

c : singulet à 0 ppm : 6 protons

d : multiplet à 3,5 ppm : 1 proton.

B : PRODUITS DE REFERENCE POUR L'ADDITION DE DERIVES DISILICIES DES DIOLS

A partir des diols, on peut préparer les diacétates selon deux méthodes :

- (A) Si le diol ne comporte pas de fonction alcool tertiaire : on estérifie les diols en solution dans la pyridine par le chlorure d'acétyle.
- (B) Si le diol comporte une fonction alcool tertiaire : l'estérification est effectuée par l'anhydre acétique en présence d'acide phosphorique (33).

1) Décanediol-1,2

- hydroxylation du décène-1 par l'acide performique selon (34).

$F = 48°$ *litt.* (34) = 48°-49°

- *diacétate* (A)

$Eb_{0,1} = 98°$ $n_D^{20} = 1,4385$

litt. (35) $Eb_{14} = 152°$

2) Méthyl-3 nonanediol-1,2

- hydroxylation du méthyl-3 nonène-1 par l'acide performique (32). Le méthyl-3 nonène-1 est lui-même préparé par déshydratation sur colophane à 360° du méthyl-3 nonanol-1 (36).

$Eb_{0,1} = 97°$ $n_D^{20} = 1,4544$

litt. (32) $Eb_{0,06} = 94\text{-}5°$ $n_D^{20} = 1,4542$

- *diacétate (A)*

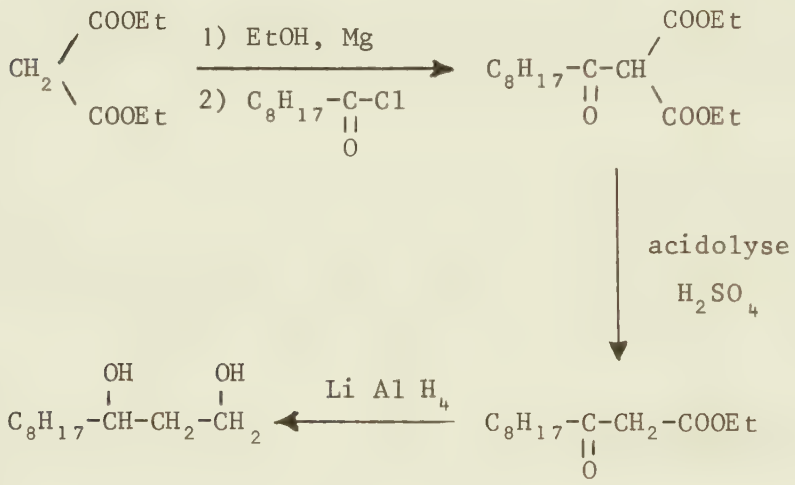
$Eb_{0,1} = 93°$ $n_D^{20} = 1,4332$

litt. (32) $Eb_{0,05} = 91-2°$ $n_D^{20} = 1,4352$

3) Undécanediol-1,3

- réduction à Li Al H_4 selon la méthode habituelle de l'oxo-3 undécanoate d'éthyle, lui-même préparé selon BOWMAN (37).

Le schéma réactionnel est le suivant :



$F = 41°$ *litt.* (38) = 37,5-38,5°

- *diacétate*

$Eb_{0,1} = 115°$ $n_D^{20} = 1,4364$

litt. (32) $Eb_{0,02} = 109-110°$ $n_D^{20} = 1,4364$

4) Méthyl-4 décanediol-1,3

- réduction à Li Al H_4 du méthyl-4 oxo-3 décanoate d'éthyle, préparé par synthèse malonique à partir du chlorure de méthyl-2 octanoyle, comme décrit précédemment.

$Eb_{0,1} = 110°$ $n_D^{20} = 1,4555$

litt. (32) $Eb_{0,05} = 106-7°$ $n_D^{20} = 1,4558$

- *diacétate*

$Eb_{0,1} = 102-4°$ $n_D^{20} = 1,4370$

litt. (32) $Eb_{0,05} = 99-100°$ $n_D^{20} = 1,4372$

5) Méthylol-2 décanol

- réduction à Li Al H_4 de l'octyl malonate de diethyle, préparé par alkylation du malonate d'éthyle par le bromo-1 octane.

$F = 48°$ *litt.* (39) = 48°

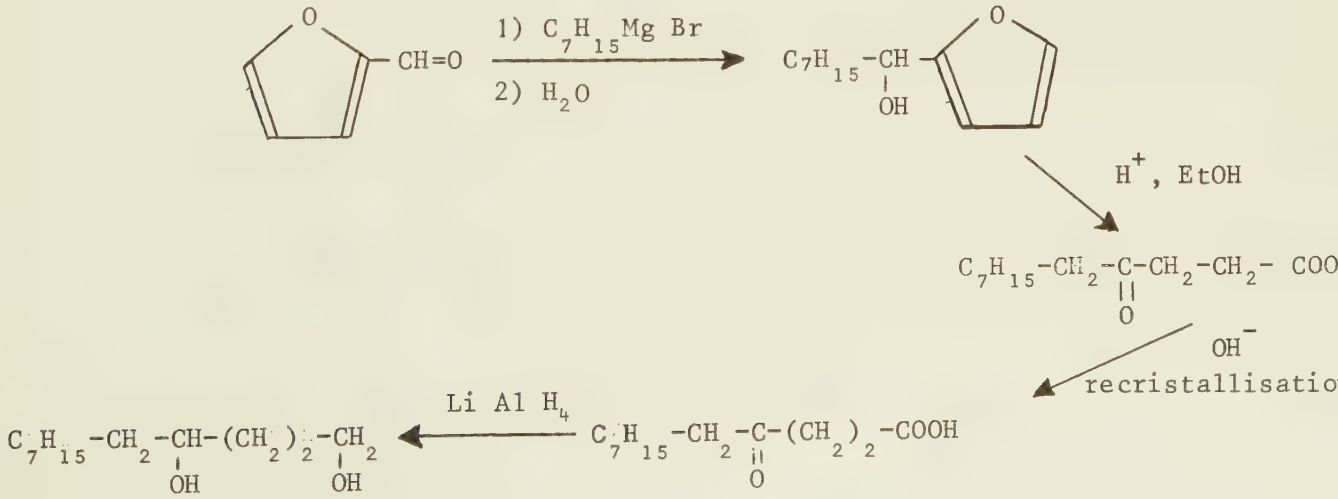
- *diacétate*

$Eb_{0,1} = 115°$ $n_D^{20} = 1,4381$

litt. (32) $Eb_{0,05} = 112-3°$ $n_D^{20} = 1,4379$

6) Dodécanediol-1,4

- réduction à l'hydrure de lithium - aluminium de l'acide oxo-4 dodécanoïque préparé par (32) selon :



- *diacétate*

$Eb_{0,1} = 112°$ $n_D^{20} = 1,4401$

litt. (32) $Eb_{0,01} = 99\text{-}101°$ $n_D^{20} = 1,4399$

7) Méthyl-5 undécanediol-1,4

- il est préparé à partir du méthyl-5 undécène-1 ol-4 par hydratation selon ZWEIFEL et BROWN (41). Le méthyl-5 undécène-1 ol-4 est préparé par condensation magnésienne du bromure d'allyle sur le méthyl-2 octanal selon (32).

$Eb_{0,1} = 110°$ $n_D^{20} = 1,4609$

litt. (32) $Eb_{0,05} = 105\text{-}6°$ $n_D^{20} = 1,4611$

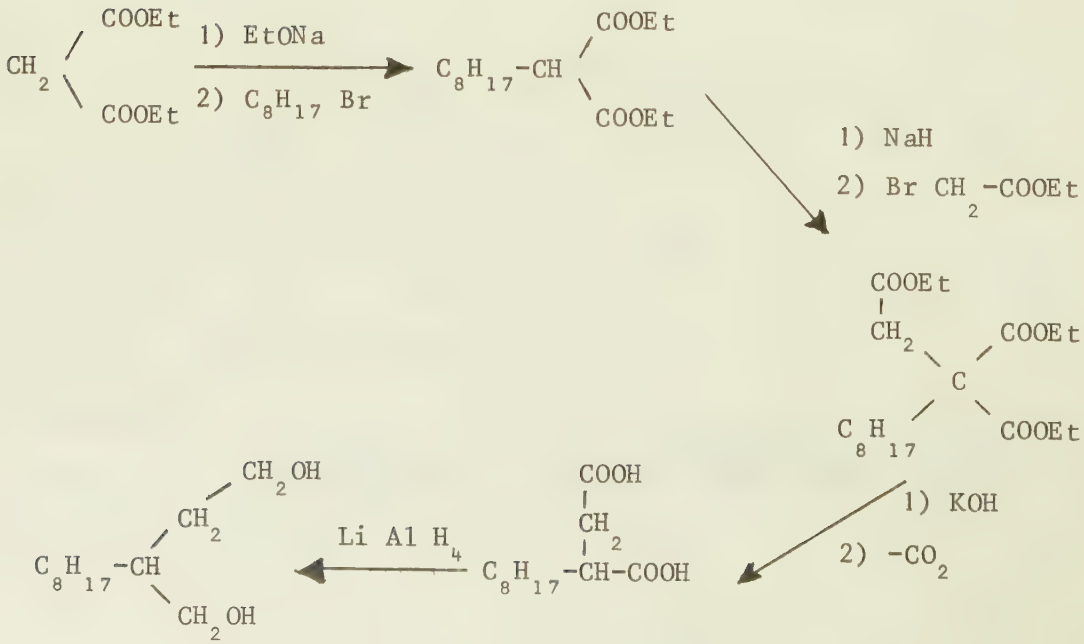
- *diacétate*

$Eb_{0,1} = 96°$ $n_D^{20} = 1,4406$

litt. (32) $Eb_{0,05} = 91\text{-}2°$ $n_D^{20} = 1,4409$

8) Méthylol-3 undécanol

- il est préparé selon (32) d'après les réactions suivantes :



$Eb_{0,1}$ = 145° n_D^{20} = 1,4598

litt. (32) $Eb_{0,04}$ = 134-6° n_D^{20} = 1,4592

- *diacétate*

$Eb_{0,1}$ = 115° n_D^{20} = 1,4414

litt. (42) $Eb_{0,04}$ = 118° n_D^{20} = 1,4396

9) Méthyl-3 undécanediol-2,3

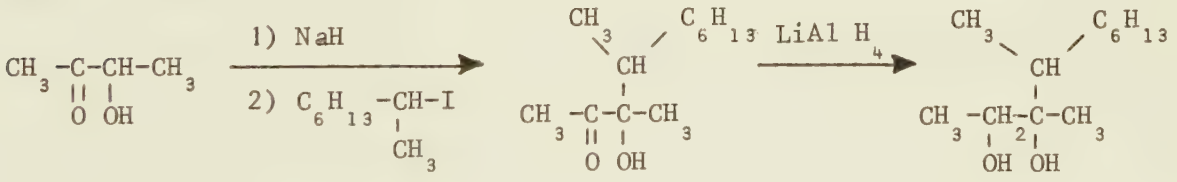
- condensation du bromure d'octyl-1 magnésium sur l'hydroxy-3 butanone-2.

$Eb_{0,1}$ = 98° n_D^{20} = 1,4541

litt. (32) $Eb_{0,15}$ = 94-6° n_D^{20} = 1,4543

10) Diméthyl-3,4 décanediol-2,3

- la synthèse de ce produit selon (32) obéit au schéma réactionnel suivant :



$Eb_{0,1}$ = 90° n_D^{20} = 1,4578

litt. (32) $Eb_{0,05}$ = 84-6° n_D^{20} = 1,4578

C : PRODUITS DE REFERENCE DES ADDITIONS DES DERIVES LACTIQUES ET GLYCOLIQUES AUX ALCENES

I - PRODUITS D'ADDITION

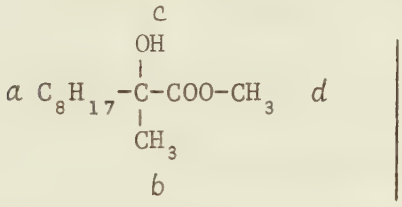
1) Méthyl-2 hydroxy-2 décanoate de méthyle

- l'addition du dioctylcadmium au pyruvate de méthyle selon TATIBOUET et FREON (43) conduit au méthyl-2 hydroxy-2 décanoate de méthyle.

$Eb_{0,5} = 90°$ $\quad n_D^{20} = 1,4365$ $\quad Rdt = 28\ \%$

litt. (43) $Eb_{15} = 140\text{-}142°$

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :



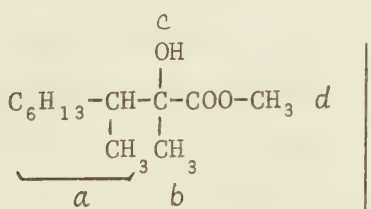
a : massif 0,7-1,8 ppm : } *20 protons*
b : singulet à 0,95 ppm : }
c : hydroxyle : 1 proton
d : singulet à 3,70 ppm : 3 protons.

2) Diméthyl-2,3 hydroxy-2 nonanoate de méthyle

- par addition du dérivé organo-cadmien du bromo-2 octane sur le pyruvate de méthyle.

$Eb_{0,5} = 85\text{-}6°$ $\quad n_D^{20} = 1,4380$ $\quad Rdt = 25\ \%$

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :



a : massif 0,7-1,8 ppm :
(doublet à 0,90 ppm) : } *20 protons*
b : singulet à 0,95 ppm :
c : hydroxyle : 1 proton
d : singulet à 3,70 ppm : 3 protons.

Analyse $C_{12}H_{24}O_3$: C % = Calc. : 67,59 - tr. : 67,62
H % = Calc. : 11,11 - tr. : 11,09

3) Lactate de décyle-2

- estérification de l'acide lactique par le décanol-2 en présence de sulfate de cuivre anhydre.

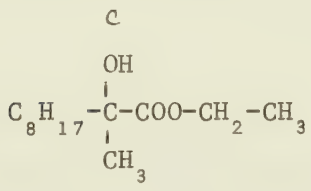
$Eb_{0,2} = 80°$ $n_D^{20} = 1,3455$ Rdt = 64 %

4) Méthyl-2 hydroxy-2 décanoate d'éthyle

- condensation du dioctylcadmium sur le pyruvate d'éthyle selon TATIBOUET et FREON (43).

$Eb_{0,5} = 94°$ $n_D^{20} = 1,4396$ Rdt = 29 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :



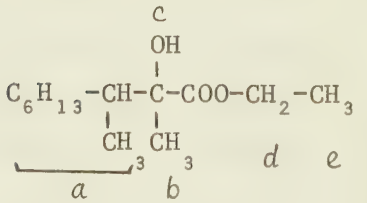
a : massif 0,7-1,8 ppm :
b : singulet à 0,95 ppm :
e : triplet à 1,20 ppm :
} 23 protons
c : hydroxyle : 1 proton
d : quadruplet à 4,15 ppm : 2 protons.

5) Diméthyl-2,3 hydroxy-2 nonanoate d'éthyle

- condensation du dérivé organo-cadmien du bromo-2 octane sur le pyruvate d'éthyle.

$Eb_{0,5} = 89°$ $n_D^{20} = 1,4378$ Rdt = 24 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a : massif 0,7-1,8 ppm
(doublet à 0,90 ppm):
b : singulet à 0,95 ppm :
e : triplet à 1,2 ppm :
} 23 protons
c : hydroxyle : 1 proton
d : quadruplet à 4,15 ppm : 2 protons.

6) Acide méthyl-2 hydroxy-2 décanoïque

- l'acide est obtenu par saponification des esters précédemment obtenus :

F = 57° $Eb_{0,05}$ = 124° IA : calc. : 277 - trouvé : 281

Analyse $C_{11}H_{22}O_3$: C % = Calc. : 65,31 - tr. : 65,58
H % = Calc. : 10,96 - tr. : 11,02

7) Acide diméthyl-2,3 hydroxy-2 nonanoïque

- saponification des esters précédents.

F = 55° $Eb_{0,05}$ = 121° IA : calc. : 277 - tr. : 282

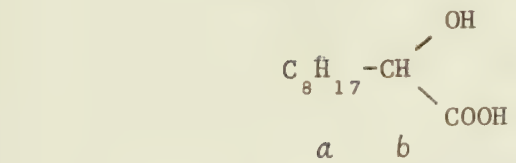
Analyse $C_{11}H_{22}O_3$: C % = Calc. : 65,31 - tr. : 65,44
H % = Calc. : 10,96 - tr. : 10,89

8) Acide hydroxy-2 décanoïque

- il est obtenu par synthèse cyanhydrique à partir du nonanal, selon le mode opératoire classique (44).

F = 71° litt. (45) = 70,5° Ia : calc. : 298 - tr. : 297

- spectre de RMN dans CCl_4 :



a : massif 0,7-1,6 ppm : 17 protons
b : triplet à 4,15 ppm : 1 proton
c : hydroxyle : 2 protons.

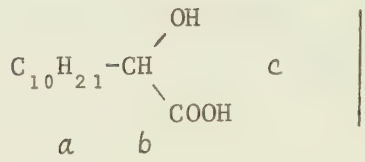
Analyse $C_{10}H_{20}O_3$: C % = Calc. : 63,79 - tr. : 63,67
H % = Calc. : 10,71 - tr. : 10,82

9) Acide hydroxy-2 dodécanoïque

- de la même façon que précédemment à partir de l'undécanal.

F = 74° litt. (46) = 73,5° IA : calc. : 259 - tr. : 260

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :

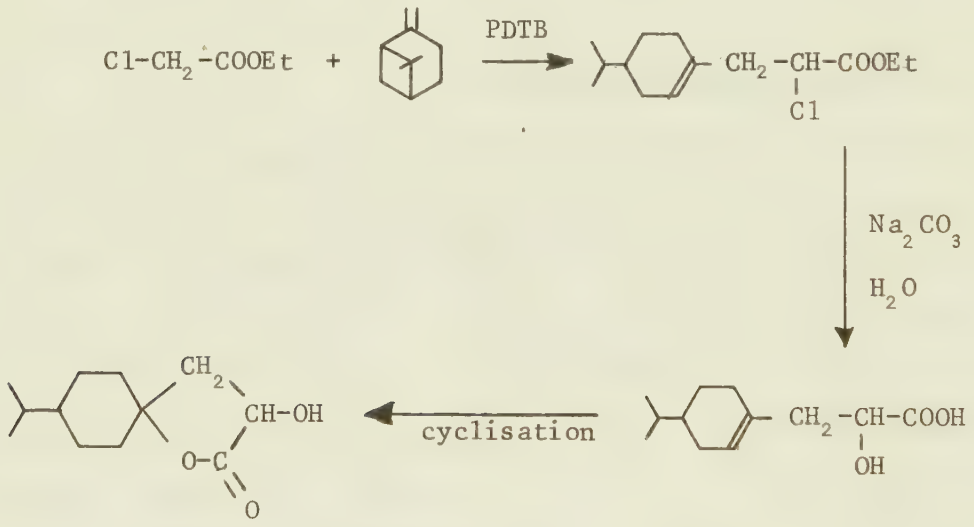


a : massif 0,7-1,8 ppm : 21 protons
b : triplet à 4,2 ppm : 1 proton
c : hydroxyle : 2 protons.

Analyse $C_{10}H_{24}O_3$: *C % = Calc. : 66,63 - tr. : 67,01*
H % = Calc. : 10,99 - tr. : 11,01

10) Acide (p-menthène-1 yl-7) glycolique et hydroxy-3, isopropyl-8 oxa-1 spiro [4-5] décanone-2

- ALLEN et coll. (47) et LEFORT et NIKISHIN (48) ont montré l'intérêt synthétique des additions de chloroacétates. En nous inspirant de leurs résultats nous avons pensé réaliser la suite de réactions suivantes :



Pour l'addition radicalaire, on opère en prenant un rapport molaire substrat/alcène/peroxyde égal à 10/1/0,2. Il est préférable d'utiliser le carbonate comme agent de substitution car les bases fortes telles que NaOH ou KOH provoquent des réactions d'élimination et la formation d'acide α éthylénique très difficile à séparer. L'acide α hydroxylé se cyclise spontanément par simple distillation.

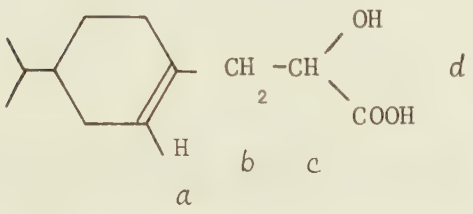
On isole (p-menthène-1 yl-7) chloro acétate d'éthyle,

($Eb_{0,2}$ = 105-6° n_D^{20} = 1,4790 *Rdt = 49 %*)

dont nous avons vérifié la structure paramenthénique en RMN.

L'acide (p-menthène-1 yl-7) glycolique est ensuite obtenu avec un rendement de 5 % (par rapport au β-pinène).

- *spectre de RMN dans CCl_4 :*



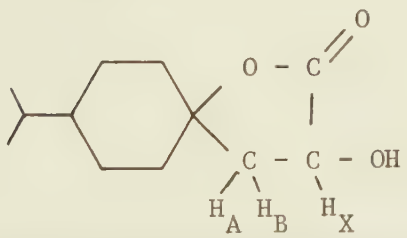
protons p-menthéniques : *massif 0,8-2,2 ppm :* } 16 proto
b : multiplet à 2,4 ppm :
a : multiplet à 5,55 ppm : 1 proton
c : triplet à 4,2 ppm : 1 proton
d : hydroxyle : 2 protons.

Analyse $C_{12}H_{20}O_3$: C % = Calc. : 67,90 - tr. : 68,35
H % = Calc. : 19,50 - tr. : 9,41

- *hydroxy-3 isopropyl-8 oxa-1 spiro [4-5] décanone-2*

$Eb_{0,5}$ = 135° F = 110° Rdt = 4 % (par rapport au β-pinène)

- *spectre de RMN dans CCl_4 :*



protons du cycle et isopropyle :
massif 0,8-2,2 ppm : 16 protons
Système ABX
partie AB : 9 raies de 1,85 à 2,55 ppm : 2 protons
partie X : 3 raies de 4,3 à 4,7 ppm : 1 proton
hydroxyle : 1 proton
* : pas de proton oléfinique.

Analyse $C_{12}H_{20}O_3$: C % = Calc. : 67,90 - tr. : 68,09
H % = Calc. : 9,50 - tr. : 9,68

II - PRODUITS DES REACTIONS SECONDAIRES

1) Lactyllactate de méthyle

- on porte à 140° pendant 10 heures le lactate de méthyle.

$Eb_{0,25}$ = 76° n_D^{20} = 1,4315 Rdt = 24 %

litt. (49) $Eb_{0,1}$ = 73 n_D^{20} = 1,4315

2) Diméthyltartrate de méthyle

- la dimérisation radicalaire du lactate de méthyle dans un rapport molaire substrat/peroxyde égal à 10/0,5 donne le diméthyltartrate de méthyle.

$Eb_{0,2}$ = 84° n_D^{20} = 1,4491 Rdt = 60 % (par rapport au peroxyde)

litt. (50) n_D^{20} = 1,4475

3) Lactyllatate d'éthyle

- on porte à 140° pendant 10 heures le lactate d'éthyle.

$Eb_{0,35}$ = 82° n_D^{20} = 1,4295 Rdt = 24 %

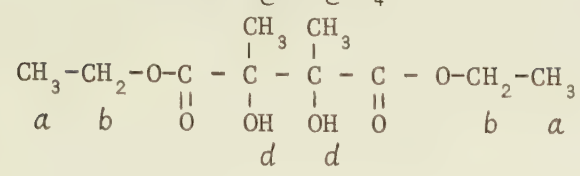
litt. (49) $Eb_{0,1}$ = 77° n_D^{20} = 1,4295

4) Diméthyltartrate d'éthyle

- déhydrodimérisation du lactate d'éthyle en présence de peroxyde de ditertiobutyle dans le rapport 10/0,5.

$Eb_{0,2}$ = 87° n_D^{20} = 1,4440 Rdt = 60 % (par rapport au peroxyde)

- spectre RMN dans CCl_4 :



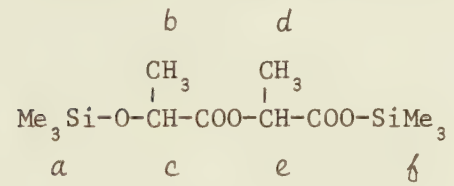
a : triplet à 1,35 ppm : 6 protons
b : quadruplet à 4,25 ppm : 4 protons
c : singulet à 1,45 ppm : 6 protons
d : hydroxyle : 2 protons.

5) Dérivés disiliciés de l'acide lactyllactique

- chauffage à 140° du triméthylsiloxy-2 propionate de triméthylsilyle.

$Eb_{0,2}$ = 84° n_D^{20} = 1,4124 Rdt = 20 % (pour 6 heures)

- spectre de RMN dans CCl_4 :



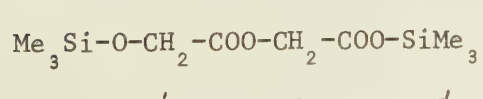
a : singulet à 0 ppm : 9 protons
b : doublet à 1,30 ppm : 3 protons
c : quadruplet à 4,1 ppm : 1 proton
d : doublet à 1,4 ppm : 3 protons
e : quadruplet à 5,0 ppm : 1 proton
f : singulet à 0,2 ppm : 9 protons.

6) Dérivés disiliciés de l'acide glycolylglycolique

- chauffage à 140° du triméthylsiloxyacétate de triméthylsilyle.

$Eb_{0,2}$ = 80° n_D^{20} = 1,4048 Rdt = 20 % (pour 6 heures)

- spectre de RMN dans CCl_4 :

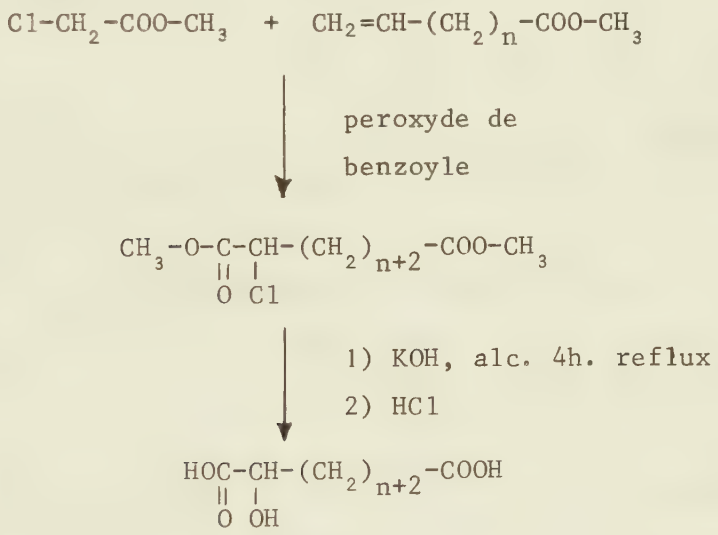


a : singulet à 0 ppm : 9 protons
b : singulet à 4,1 ppm : 2 protons
c : singulet à 4,4 ppm : 2 protons
d : singulet à 0,2 ppm : 9 protons.

D : PRODUITS DE REFERENCE POUR LA SYNTHESE RADICALAIRE DE POLYACIDES HYDROXYLES

I - ω DIACIDES MONO α HYDROXYLES

L'acide hydroxy-2 tridécanedioïque-1,3 a été préparé par LEFORT et NIKISHIN (48) par addition des chloroacétates et substitution de l'atome de chlore de l'adduit par un groupe hydroxyle. Nous avons généralisé cette méthode de synthèse pour préparer les autres ω diacides α mono hydroxylés de référence.



avec n = 8 (48) n = 7 n = 2

Les additions radicalaires sont effectuées dans le rapport molaire 10/1/0,2. Les diacides hydroxylés sont recristallisés deux fois dans l'éther de pétrole pour éliminer complétement les acides éthyléniques qui se forment par réaction d'élimination.

On isole les diesters α chlorés suivants :

- *chloro-2 tridécane dioate-1,13 de méthyle*

$Eb_{0,2}$ = 152° n_D^{20} = 1,4605 Rdt = 44 %

- *chloro-2 dodécane dioate-1,12 de méthyle*

$Eb_{0,2}$ = 144° n_D^{20} = 1,4597 Rdt = 42 %

- *chloro-2 heptane dioate-1,7 de méthyle*

$Eb_{0,2}$ = 112° n_D^{20} = 1,4512 Rdt = 19 %

Puis les α hydroxy ω diacides :

- *acide hydroxy-2 tricécane dioïque-1,13*

F = 113° *litt.* (48) : 113° Rdt = 10 %

IA = calc. : 431 - *tr.* : 435

Analyse $C_{13}H_{24}O_5$: C % = Calc. : 59,98 - *tr.* : 59,51
H % = Calc. : 9,30 - *tr.* : 9,17

- *acide hydroxy-2 dodécane dioïque-1,12*

F = 121° Rdt = 10 %
IA = calc. : 452 - *tr.* : 439

Analyse $C_{12}H_{22}O_5$: C % = Calc. : 58,54 - *tr.* : 58,71
H % = Calc. : 9,95 - *tr.* : 9,89

- *acide hydroxy-2 heptane dioïque-1,7*

F = 80° *litt.* (51) = 79° Rdt = 5 %
IA = calc. : 637 - *tr.* : 621

Analyse $C_7H_{12}O_5$: C % = Calc. : 47,73 - *tr.* - 47,91
H % = Calc. : 6,82 - *tr.* - 6,91

Les spectres de RMN de tous ces produits dans la pyridine sont en accord avec les structures présumées.

CHAPITRE III

PRODUITS NOUVEAUX PRÉPARÉS PAR VOIE RADICALAIRE

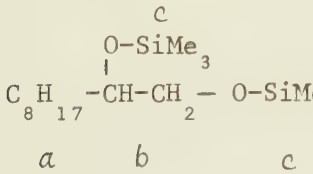
Nous décrivons ici les produits nouveaux préparés par addition radicalaire. Dans la plupart des cas il nous a été impossible de les préparer, dans de bonnes conditions de pureté, par une autre voie. Ils ont été néanmoins identifiés par leurs produits de transformation.

I - DERIVES DISILICIES DES ALCANEDIOLS

- *Bis (triméthylsiloxy)-1,2 décane*

$Eb_{0,2}$ = 78-80° n_D^{20} = 1,4539 Rdt = 27 %

- *spectre de RMN dans* CCl_4 :

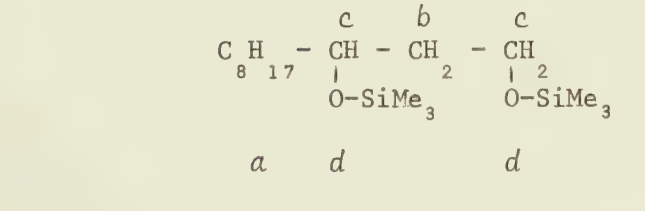


a : massif 0,6-1,4 ppm : 17 protons
b : multiplet 3,15-3,65 ppm : 3 protons
c : singulet à 0 ppm : 18 protons.

- Bis (triméthylsiloxy)-1,3 undécane

$Eb_{0,2}$ = 82-3° n_D^{20} = 1,4354 Rdt = 21 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :

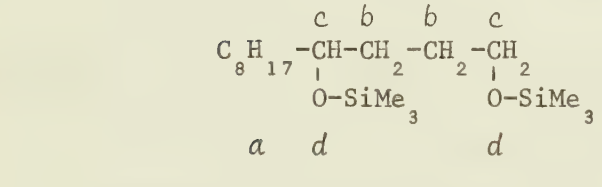


a : massif 0,6-1,4 ppm : } 19 protons
b : multiplet à 1,55 ppm : }
c : multiplet 3,1-3,6 ppm : 3 protons
d : singulet à 0 ppm : 18 protons.

- Bis (triméthylsiloxy)-1,4 dodécane

$Eb_{0,2}$ = 108-11° n_D^{20} = 1,4357 Rdt = 23 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :

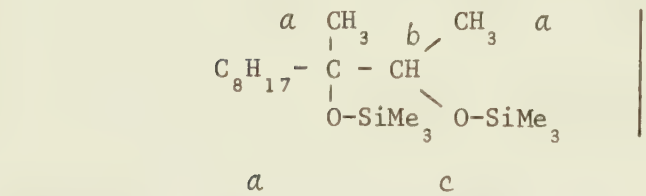


a + b : massifs 0,6-1,55 ppm : 21 prts
c : multiplet 3,2-3,75 ppm : 3 protons
d : singulet à 0 ppm : 18 protons.

- Bis (triméthylsiloxy)-2,3 dodécane

$Eb_{0,2}$ = 88° n_D^{20} = 1,4324 Rdt = 7 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :



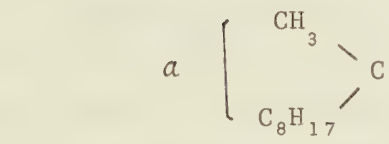
a : massif 0,65-1,4 ppm : 23 protons
b : quadruplet à 3,65 ppm : 1 proton
c : singulet à 0 ppm : 18 protons.

II - DERIVES DISILICIES DES ACIDES-ALCOOLS

- *Méthyl-2 triméthylsiloxy-2 décanoate de triméthylsilyle*

$Eb_{0,1}$ = 92° n_D^{20} = 1,4357 Rdt = 18 %

- *spectre de RMN dans CCl_4 :*

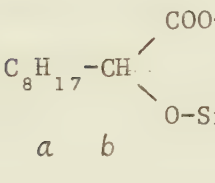


a : massif 0,6-1,65 ppm : 20 proton
b : singulet à 0,2 ppm : 9 protons
c : singulet à 0 ppm : 9 protons.

- *Triméthylsiloxy-2 décanoate de triméthylsilyle*

$Eb_{0,1}$ = 90° n_D^{20} = 1,4406 Rdt = 21 %

- *spectre de RMN dans CCl_4 :*

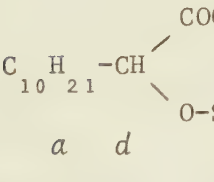


a : massif 0,6-1,55 ppm : 17 proton
b : triplet à 3,90 ppm : 1 proton
c : singulet à 0,2 ppm : 9 protons
d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

- *Triméthylsiloxy-2 dodécanoate de triméthylsilyle*

$Eb_{0,15}$ = 112-5° n_D^{20} = 1,4419 Rdt = 19 %

- *spectre de RMN dans CCl_4 :*

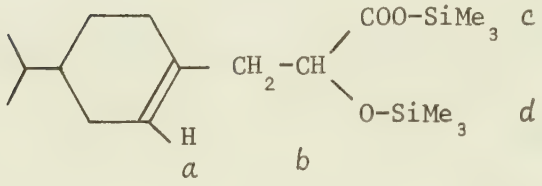


a : massif 0,6-1,55 ppm : 21 proton
b : triplet à 3,90 ppm : 1 proton
c : singulet à 0,2 ppm : 9 protons
d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

- *Triméthylsiloxy-2 (p-menthène-1 yl-7)-2 acétate de triméthylsilyl*

$Eb_{0,15}$ = 115° n_D^{20} = 1,4498 Rdt = 24 %

- spectre de RMN dans CCl_4 :



protons p-menthéniques : massif 0,65-2,3 ppm : (doublet dû à l'isopropyle à 0,8 ppm) : 16 protons

a : proton oléfinique à 5,30 ppm : 1 proton

b : triplet à 4,0 ppm : 1 proton

c : singulet à 0,2 ppm : 9 protons

d : singulet à 0 ppm : 9 protons.

III - ACIDE CARBOXY-3, DIHYDROXY-2,3 UNDECANOÏQUE (ACIDE OCTYL TARTRIQUE)

F = 100,5° Rdt = 13 %

IA = Calc. : 428 - tr. : 421

Spectre de RMN dans la pyridine en accord avec la structure du produit.

Analyse $C_{12}H_{22}O_6$: C % = Calc. : 54,98 - tr. : 55,04
H % = Calc. : 8,40 - tr. : 8,44

BIBLIOGRAPHIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

(1) R.O. SAUER
J. Amer. Chem. Soc., 66, 1707, (1944).

(2) S.H. LANGER, S. CONNEL, et I. WENDER
J. Org. Chem., 23, 50, (1958).

(3) M.M. SPRUNG et L.S. NELSON
J. Org. Chem., 20, 1750, (1955).

(4) K. RÜHLMAN
J. Prackt. Chem., 4, n° 9, p. 86, (1959).

(5) S. KOHAMA
Kagaku to Kôgyô 35, 170, (1961) et CA 55 : 24543e.

(6) R. FERRIER et M. SINGLETON
Tetrahedon 18, 1143, (1962).

(7) R. FUCHS et H. GILMAN
J. Org. Chem., 22, 1009, (1957)

(8) H. KOHLSCHUTTER et G. JACKEE
Z. anorg. allg. Chem., 271, 185, (1953).

(9) V. BAZANT, V. CHVALOVSKY et J. RATHOUSKY
Academic Press , New-York et London (1965).

(10) F. HEINGLEIN
Makromol. Chem., 24, 1, (1957).

(11) M. CAROTHERS
J. Amer. Chem. Soc., 54, 761, (1932).

(12) F. ANDREAS et R. SOWADA
J. Prackt. Chem., 18, 3-4, 141, (1962).

(13) V. MIRONOV, N. FEDOTOV et I. RIBALKA
Khim. Geterosilk. Soedin., 1969 (3), 1440 et CA 72 : 12809v.

(14) N. FEDOTOV, I. LUK'YANOVA, I. RIBALKA et V. MIRONOV
Zh. Obsch. Khim., 1969, 39 (4), 817 et CA 71 : 6148b.

(15) H. BLACK et B. WEEDON
J. Chem. Soc., 1953, p. 1784.

(16) R. CALAS, J. DUNOGUES, C. BIRAN et N. DUFAUT
J. Organometall. chem., 20, 22, (1969).

(17) M. VORONKOV et Z. SHABAROVA
Zhur. Obsch. Khim., 29, 1528, (1959).

(18) L. BOUVEAULT et G. BLANC
Bull. Soc. Chim., |3|, 31, 748.

(19) B. GREDY
Bull. Soc. Chim. |5|, 2, 1038, (1935).

(20) A. PETROV et G. KURBSKIĬ
Zh. Obsch. Chem., 14, 493, (1944) et CA 39 : 4600 (1945).

(21) N. DUFFAUT et R. CALAS
Revue Française des corps gras 5, 9, (1958).

(22) Y. BAZILE
Mémoire - Bordeaux - 1973.

(23) R. PICKARD et J. KENYON
J. Chem. Soc., 101, 629.

(24) J. BLONDEAU
Ann. Chim., 2, 18, (1924).

(25) N. BUU-HOĬ et P. GAGNIANT
Rec. Trav. Chim., 65, 246, (1956).

(26) Melle APOLIT
Ann. Chim., 2, 83, (1924).

(27) J. BLONDEAU
Bull. Soc. Chim., 43, 345, (1928).

(28) H. WILLIAMS et E. EDWARDS
J. Amer. Chem. Soc., 69, 336, (1947).

(29) H. KHARASCH, J. KUDERNA et W. NUDENBERG
J. Org. Chem., 18, 1225, (1953).

(30) C. McLELLAN, et E. EDWARDS
J. Amer. Chem. Soc., 66, 409, (1944).

(31) G. NIKISHIN, G. SOMOV et A. PETROV
Izv. Akad. Nauk. SSSR., 2065, (1961).

(32) B. MAILLARD
Thèse - Bordeaux - 1971.

(33) R. LEVINA, A. FAINZIL'BERG, et R. ITENBERG
Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 75, 39, (1950).

(34) D. SWERN, G. BILLEN et J. SCANLAN
J. Amer. Chem. Soc. 68, 1504, (1946).

(35) L. GROSJEAN
Ber., 25, 479, (1892).

(36) G. DUPONT, R. DULOU et J. CHRETIEN-BESSIERE
C.R. Acad. Sci., 246, 128, (1958).

(37) R.E. BOWMAN
J. Chem. Soc., p. 322, (1950).

(38) R. BEN, J. CHAPMAN, E. JONES et B. LOWE
J. Chem. Soc., p. 129, (1966).

(39) V. BARRY et D. TWOMEY
Proc. Roy. Irish. Acad., p. 553, (1952).

(40) V. BUKHAROV et T. PODZNIAKOVA
Izv. Acad. Nauk. SSSR., Otdl. Khim. Nauk., p. 135, (1961).

(41) G. ZWEIFEL et H. BROWN
Organic reactions vol. 13, p. 32, (1963).

(42) J. BAILEY et A. KLEIN
J. Amer. Chem. Soc., 79, 3124, (1957).

(43) F. TATIBOUET et P. FREON
C.R. Acad. Sci., 250, 245, (1960).

(44) E. ELIEL et J. FREEMAN
Organic Synthèses, collect. vol. 4, p. 58.

(45) P. BAGARD
Bull. Soc. Chim., 1, 310, (1907).

(46) G. GUERIN
Bull. Soc. Chim., 29, 1124, (1903).

(47) J. ALLEN, J. CADOGAN et D. HEY
J. Chem. Soc., p. 1918, (1965).

(48) D. LEFORT, G. NIKISHIN, G. NEE et J. SORBA
Bull. Soc. Chim., 11, 4613, (1968).

(49) C. REHGBERG et M. DIXON
J. Amer. Chem. Soc., 74, 1609, (1952).

(50) F. RAMIREZ, N. DESAÏ, et N. RAMANATHAN
Tetrahedon Letters, p. 323, (1963).

(51) T. HAGA
Nippon Kagaku Zasshi, 81, 948, (1960).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
GENERALITES	5
Bibliographie	13
SYLILATION DES FONCTIONS ORGANIQUES A HYDROGENE MOBILE	15
Bibliographie	21
1ère Partie - ADDITIONS DES ALCOXYSILANES A L'OCTENE-1	23
Chapitre I : Addition des alcoxysilanes linéaires	27
Chapitre II : Addition de cycloalcoxysilanes	35
Conclusion de la 1ère Partie	45
2ème Partie - ADDITIONS DES DERIVES SILICIES DE DIOLS	47
Addition des dérivés siliciés de diols à l'octène-1	53
Conclusion de la 2ème Partie	61
3ème Partie - SYNTHESE D'ACIDES α-HYDROXYLES PAR VOIE RADICALAIRE	63
Chapitre I : Addition à l'octène-1 des esters des acides lactique et glycolique	65
Chapitre II : Addition du lactide et du glycolide à l'octène-1	71
Chapitre III : Addition des dérivés siliciés des acides lactique et glycolique aux alcènes	77
Principales méthodes de préparation des acides α-hydroxylés	81
Chapitre IV : Synthèse d'acides alcools par addition radicalaire des dérivés siliciés de l'acide glycolique	85

Pages

Chapitre V : Addition à l'octène-1 de dérivés siliciés des polyacides hydroxylés 91

Discussion de la 3ème Partie 95

Bibliographie 97

Conclusion 101

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques générales 103

Additions radicalaires 107

Chapitre I : Matières premières 111

A : Addendums 113

B : Alcènes 123

Chapitre II : Synthèse des produits de référence 127

A : Produits de référence pour l'addition des alcoxysilanes 129

B : Produits de référence pour l'addition des dérivés siliciés de diols 143

C : Produits de référence pour l'addition des dérivés lactique et glycolique 149

D : Produit de référence pour la synthèse radicalaire de polyacides hydroxylés 157

Chapitre III : Produits nouveaux préparés par voie radicalaire 161

Bibliographie 165

lu et approuvé

Talence, le

Le Président de l'Université,

J.M. AUBY